

**Dithiocarbamate/Trithiocarbonate:
Von ionischen Flüssigkeiten über Metall-Komplexe zu
Halbleitermaterialien**

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
(Hochschulkennziffer: 1180)

vorgelegt von

Marius Fabian Hoffmann
(M. Sc. Chemie)

aus Ottweiler

Marburg/Lahn 2020

Die vorliegende Dissertation entstand im Zeitraum von März 2015 bis Oktober 2020 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg in der Arbeitsgruppe und unter Leitung von Prof. Dr. Jörg Sundermeyer.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hoschschulkennziffer: 1180) als Dissertation angenommen am 08.12.2020

Erstgutachter: Prof. Dr. Jörg Sundermeyer
Zweitgutachter: Prof. Dr. Stefanie Dehnen

Tag der Disputation: 09.12.2020

Erklärung

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie versucht wurde.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation

**„Dithiocarbamate/Trithiocarbonate: Von ionischen Flüssigkeiten über
Metall-Komplexe zu Halbleitermaterialien“**

selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe Dritter angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Dritte waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der Dissertation nicht beteiligt; insbesondere habe ich hierfür nicht die Hilfe eines Promotionsberaters in Anspruch genommen. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden. Mit dem Einsatz von Software zur Erkennung von Plagiaten bin ich einverstanden.

Marburg,

Unterschrift

Bereits veröffentlichte Teile dieser Arbeit

Poster

Ionic liquid based synthesis of MoS₂

Marius Hoffmann, Lars Finger, Jannick Guschlbauer, Jörg Sundermeyer

– Department of Chemistry and Material Science, Philipps-Universität Marburg,
synthesis strategies in Ionic Liquids (SPP1708), Nürnberg, 8.–10.11.2017

Investigations on the Thermolysis of Indium Dithiocarbamates of Primary and Secondary Amines

Marius Hoffmann, Jannick Guschlbauer, Jörg Sundermeyer

– Department of Chemistry and Material Science, Philipps-Universität Marburg,
Materialforschungstag Mittelhessen 2018, Marburg, 17.05.2018

Sulfur rich Mo complexes as MoS₂ precursors

Marius Hoffmann, Lars H. Finger, Jörg Sundermeyer

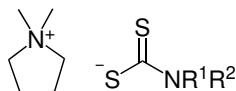
– Department of Chemistry and Material Science, Philipps-Universität Marburg,
28 th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC) 2018, Florenz (Italien),
15.–20.07.2018

*„Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an
interessant zu werden, wo sie aufhört“*

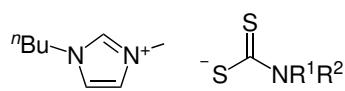
- JUSTUS VON LIEBIG (1803-73)

Verbindungsverzeichnis

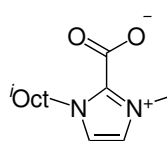
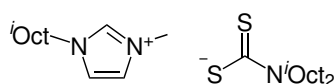
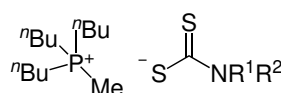
Ionische Flüssigkeiten mit Dithiocarbamat-Anion



$R^1 = R^2 = \text{Et}$	1
$R^1 = \text{H}, R^2 = n\text{Bu}$	2
$R^1 = \text{H}, R^2 = t\text{Bu}$	3
$\text{NR}^1\text{R}^2 = \text{Pyr}$	4
$R^1 = \text{H}, R^2 = i\text{Pr}$	5

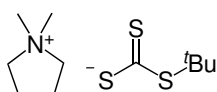
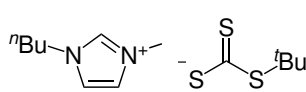
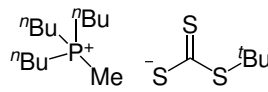
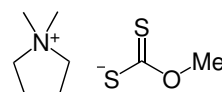


$R^1 = R^2 = \text{Et}$	6
$R^1 = \text{H}, R^2 = n\text{Bu}$	7
$R^1 = \text{H}, R^2 = t\text{Bu}$	8
$\text{NR}^1\text{R}^2 = \text{Pyr}$	9
$R^1 = n\text{Bu}, R^2 = n\text{Bu}$	10
$R^1 = R^2 = i\text{Oct}$	11
$R^1 = \text{H}, R^2 = i\text{Pr}$	12
$R^1 = \text{H}, R^2 = i\text{Oct}$	13

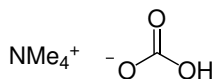
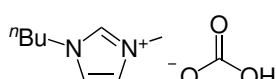
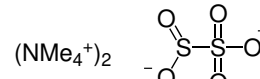
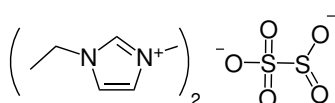
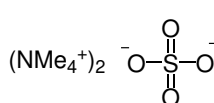
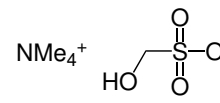
**14****15**

$R^1 = R^2 = \text{Et}$	16
$R^1 = \text{H}, R^2 = n\text{Bu}$	17
$R^1 = \text{H}, R^2 = t\text{Bu}$	18
$R^1 = R^2 = i\text{Oct}$	19

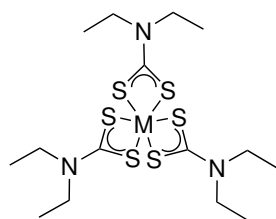
Ionische Flüssigkeiten mit Trithiocarbonat- und Xanthogenat-Anion

**20****21****22****23**

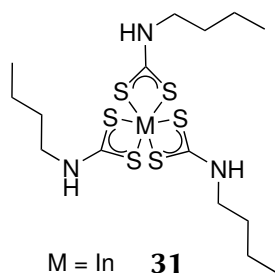
Verbindungen zur Absorption reaktiver Gase

**24****25****26****27****28****29**

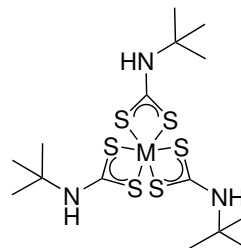
Dithiocarbamat-Komplexe des Indiums und Galliums



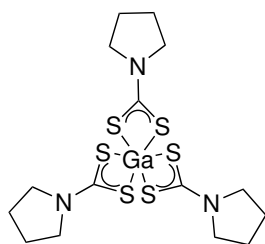
M = In **30**
Ga **33**



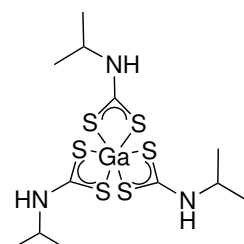
M = In **31**
Ga **34**



M = In **32**
Ga **35**

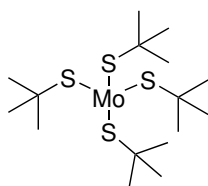


36

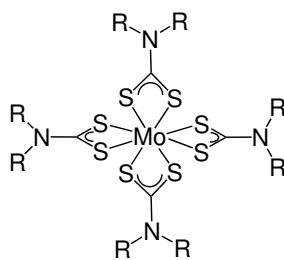


37

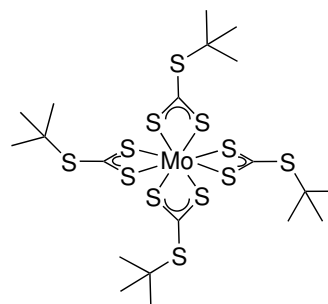
Molybdän-Komplexe auf Basis schwefelhaltiger Liganden



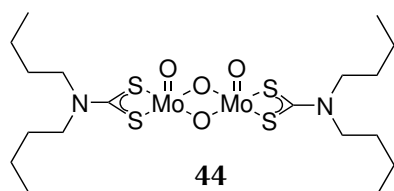
40



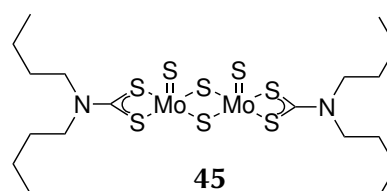
R = Me **41**
R = *n*Bu **42**



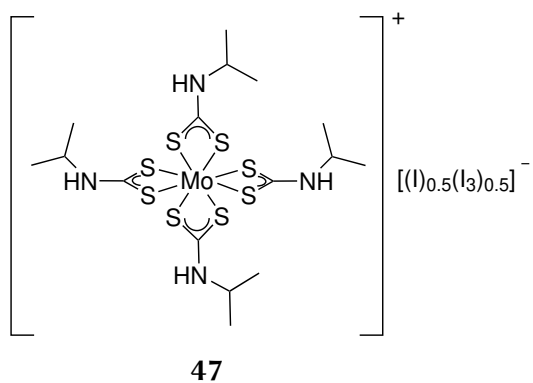
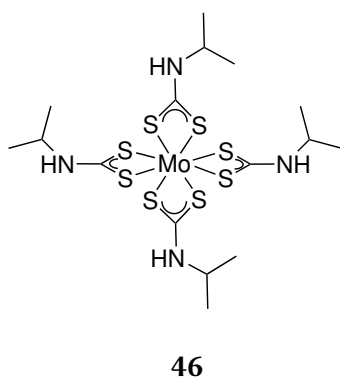
43



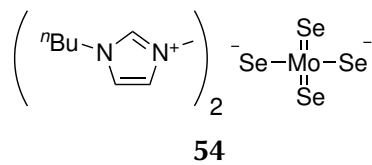
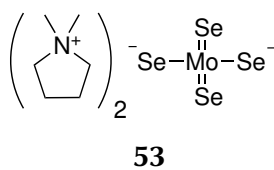
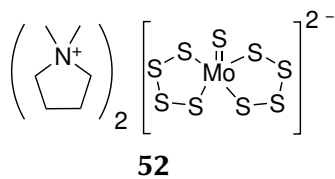
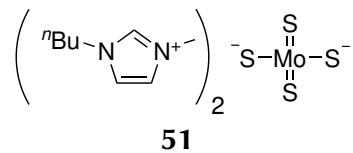
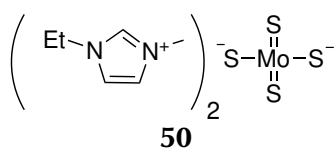
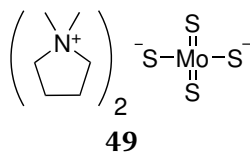
44



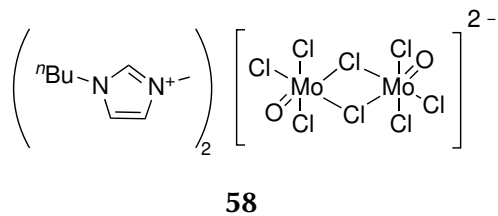
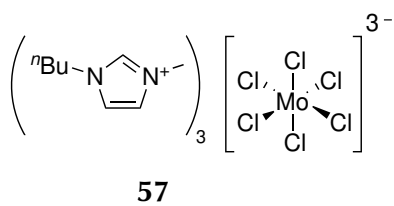
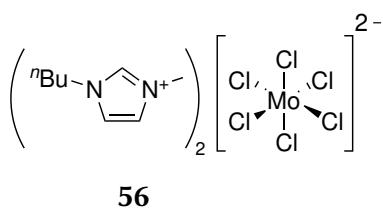
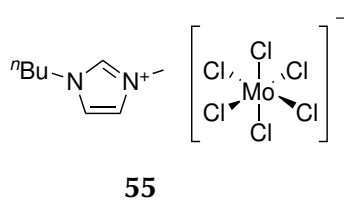
45

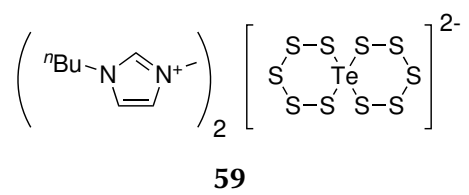


Tetrathio-/Tetraselenidomolybdate



Hexachloridomolybdate



Bistetrasulfidotellurat

Abkürzungsverzeichnis

APCI	Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (<i>engl. atmospheric pressure chemical ionisation</i>)
ber	berechnet
BMIM	1- <i>n</i> -Butyl-3-methylimidazolium
BMIM-CO ₂	1- <i>n</i> -Butyl-3-methylimidazolium-2-carboxylat
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl, -C ₄ H ₉
ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl, -C ₄ H ₉
δ	chemische Verschiebung in ppm (NMR) oder Deformationsschwingung in <i>cm</i> ⁻¹ (IR)
DCE	1,2-Dichlorethan
DCM	Dichlormethan, Methylenchlorid
DMC	Dimethylcarbonat
DMPyr	Dimethylpyrrolidinium
DMSO	Dimethylsulfoxid
EH	2-Ethyl- <i>n</i> -hexyl, - ⁱ Oct, -C ₈ H ₁₇
EHMIM	1-(2-Ethyl- <i>n</i> -hexyl)-3-methylimidazolium
EI	Elektronenstoßionisation (<i>engl. electron impact</i>)
EMIM	1-Ethyl-3-methylimidazolium
eq	Äquivalente
ESI	Elektrosprayionisation
<i>et al.</i>	und andere, (<i>lat. et alius/aliam bzw. et alii/aliam</i>)
gef	gefunden
h	Stunde(n)
Hex	ⁿ Hexan
HMIM	1-Hexyl-3-methylimidazolium
HRMS	hochaufgelöste Massenspektrometrie (<i>engl. high resolution mass spectrometry</i>)
IL	ionische Flüssigkeit (<i>engl. ionic liquid</i>)
Im	Imidazol
IR	Infrarot
Me	Methyl, -CH ₃
min	Minute(n)
MMIM-CO ₂	1,3-Dimethylimidazoliumcarboxylat
MS	Massenspektrometrie

ν	Valenzschwingung in cm^{-1} (IR)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl der Schwingung in cm^{-1} (IR)
NHC	N-Heterocyclisches Carben
NMR	Kernspinresonanz (<i>engl. nuclear magnetic resonance</i>)
ⁱ Oct	iso-Octyl bzw. 2-Ethylhexyl, $-\text{C}_8\text{H}_{17}$
PCD	<i>Pearson's Crystal Data</i>
ⁱ Pr	iso-Propyl, $-\text{C}_3\text{H}_7$
Py	Pyridin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
Pyr	Pyrrolidin, $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$
s	Sekunde(n)
SDTA	Simultane Differenz Thermoanalyse (<i>engl. simultaneous thermogravimetric analysis</i>)
TCE	1,1,2,2-Tetrachlorethan
Tf	Triflyl, $-\text{CF}_3-\text{SO}_2$
TGA	Thermogravimetrische Analyse (<i>engl. thermogravimetric analysis</i>)
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
Tol	Toluol

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung	1
1. Ionische Flüssigkeiten	1
1.1. Allgemeines und historische Entwicklung	1
1.2. Synthese von ionischen Flüssigkeiten	3
2. Dithiocarbamate	5
3. Trithiocarbonate	7
4. Ionische Flüssigkeiten mit Dithiocarbamat-Anion	8
5. Dithiocarbamate in der Materialsynthese	9
6. Molybdändisulfid	9
6.1. Synthesemethoden Molybdändisulfid	10
II. Zielsetzung	15
III. Ergebnisse und Diskussion	19
1. Ionische Flüssigkeiten mit Dithiocarbamat Anion	19
1.1. Beschreibung der Methylcarbonat-Vorstufen	19
1.2. Darstellungsmethode von Dithiocarbamaten aus Methylcarbonaten	21
1.3. Beschreibung der Dithiocarbamat-ILs	24
1.3.1. NMR-spektroskopische Untersuchungen	24
1.3.2. Elementaranalytische Untersuchungen	28
1.3.3. Massenspektrometrische Untersuchungen	29
1.3.4. IR-spektroskopische Untersuchungen	29
1.3.5. Thermogravimetrische Untersuchungen	35
1.3.6. Kristallstrukturanalysen	39
1.4. Extraktion von Au(III)- und Hg(II)-Kationen mit EHMIM[S ₂ CN ⁱ Oct ₂] (15) . . .	43
1.4.1. Extraktion von Au(III)	43
1.4.2. Extraktion von Hg(II)	46
1.4.3. Fazit	47
1.5. Zusammenfassung	47
2. Ionische Flüssigkeiten mit Trithiocarbonat-Anion	49
2.1. Allgemeine Darstellung von Trithiocarbonaten mit organischem Kation	49
2.2. Versuch der Reindarstellung von DMPyr[S ₂ COMe]	54
2.3. Zusammenfassung	56

3. Exkurs: Beiträge zur Anionenchemie von ILs zur Absorption reaktiver Schadgase .	57
3.1. Beschreibung von Tetramethylammoniumhydrogencarbonat (24)	59
3.2. Versuch der Reindarstellung von BMIM[HCO ₃] (25)	61
3.3. Darstellung von (NMe ₄) ₂ [S ₂ O ₅] (26)/ (EMIM) ₂ [S ₂ O ₅] (27)	64
3.4. Darstellung von Bis-Tetramethylammoniumsulfat (28)	68
3.5. Darstellung von Tetramethylammonium(hydroxymethan)sulfonat (29)	69
3.5.1. Zusammenfassung/Ausblick	72
4. Indium- und Galliumdithiocarbamatkomplexe	75
4.1. Darstellung von Indium- und Gallium-Dithiocarbamat-Komplexen	75
4.2. NMR-spektroskopische Untersuchungen	76
4.3. Elementaranalytische Untersuchungen	78
4.4. Massenspektrometrische Untersuchungen	79
4.5. IR-spektroskopische Untersuchungen	80
4.6. Thermogravimetrische Untersuchungen	83
4.6.1. Kristallstrukturanalysen	89
4.6.2. Versuchte Darstellung von Indium- und Gallium- <i>tert</i> -butyltrithiocarbonat-Komplexen	93
4.6.3. Zusammenfassung	95
5. Präkursoren auf Basis von Molybdän zur Abscheidung von MoS ₂	97
5.1. Schwefelbasierte Komplexe des Molbdäns als potentielle MoS ₂ -Präkursoren .	98
5.1.1. Molybdän-tetrakis- <i>tert</i> -butylthiolat (40)	98
5.1.2. Dialkyldithiocarbamat-Komplexe des Molybdäns (41, 42)	99
5.1.3. Molybdän-tetrakis- <i>tert</i> -butyltrithiocarbonat (43)	104
5.1.4. Di- μ -sulfido-bis(thiomolybdän-di- <i>n</i> -butyldithiocarbamat) (45)	111
5.1.5. Versuche zur Darstellung von Molybdän-Komplexen mit [S ₂ CNHR]-Liganden	115
5.1.6. Zusammenfassung	125
5.2. Darstellung von Tetrathio-/ Tetraselenidomolybdaten	129
5.2.1. Reaktionen von Tetrathiomolybdaten mit elementarem Schwefel	132
5.2.2. Darstellung von Tetraselenidomolybdaten	137
5.2.3. Zusammenfassung	140
5.3. Darstellung von Hexachloridomolybdaten	141
5.3.1. Zusammenfassung	149
5.4. Reaktionen zur Darstellung von MoS ₂	151
5.4.1. Thermolyse von [Mo(S ₂ CS ^{<i>t</i>} Bu) ₄] und [Mo ₂ S ₄ (S ₂ CN ^{<i>n</i>} Bu) ₂] in temperaturstabilen ILs	151
5.4.2. Reaktionen von Tetrathiomolybdaten mit Elektrophilen	152
5.4.3. Reaktionen von Mo-Komplexen mit Hydrogensulfid ILs	154

5.4.4. Reaktionen von Chalkogenolat-ILs mit elementarem Molybdän, MoS ₂ und MoSe ₂	155
5.4.5. Reaktion von BMIM ₂ [MoCl ₆] 56 mit BMIM[HS]	157
5.4.6. Zusammenfassung	159
5.5. 1-Butyl-4-methylimidazolium-bis(pentasulfido)tellurat	160
6. Beschichtungsexperimente zur Abscheidung von MoS ₂	165
6.1. Einführung	165
6.2. (NH ₄) ₂ [MoS ₄] 48	169
6.3. EMIM ₂ [MoS ₄] 50	171
6.4. DMPyr ₂ [MoS(S ₄) ₂] 52	173
6.5. [Mo(S ^t Bu) ₄] 40	174
6.6. [Mo(S ₂ CNMe ₂) ₄] 41 und [Mo(S ₂ CN ⁿ Bu ₂) ₄] 42	176
6.7. [Mo(S ₂ CS ^t Bu) ₄] 43	178
6.8. [Mo ₂ S ₄ (S ₂ CN ⁿ Bu ₂) ₂] 45	181
6.9. [Mo(S ₂ CNH ⁱ Pr) ₄][(I) _{0.5} (I ₃) _{0.5}] 47	183
6.10. Mehrfachbeschichtungen	184
6.11. Versuche zur Zersetzung von MoS ₂ -Präkursoren mit grünem Laserlicht	186
6.12. Zusammenfassung	191
IV. Zusammenfassung	193
V. Summary	209
VI. Experimenteller Teil	225
1. Allgemeine Arbeitstechniken	225
1.1. Verwendete Edukte und Chemikalien	225
2. Analytische Methoden	226
2.1. NMR	226
2.2. Elementaranalysen	226
2.3. Massenspektrometrie	227
2.4. Infrarotspektroskopie	227
2.5. Kristallstrukturanalyse	227
2.6. Thermogravimetrische Analyse ohne bzw. mit gekoppelter Massenspektrome- trie (TGA/TGA-MS/SDTA)	228
2.7. Optische Schmelz- und Zersetzungspunktbestimmung	228
2.8. Raman	229
2.9. Beschichtungen	229
2.10. Mikroskopie	229
2.11. Induktiv gekoppelte Plasma Massenspektrometrie (ICP-MS)	229

2.12. Röntgenpulverdiffraktometrie	230
3. Synthesen	231
3.1. Darstellung von ILs mit Dithiocarbamat/Trithiocarbonat Anionen	231
3.1.1. Dimethylpyrrolidiniumdiethyldithiocarbamat (1)	231
3.1.2. Dimethylpyrrolidinium- <i>n</i> -butyldithiocarbamat (2)	231
3.1.3. Dimethylpyrrolidinium- <i>tert</i> -butyldithiocarbamat (3)	232
3.1.4. Dimethylpyrrolidiniumpyrrolidindithiocarbamat (4)	233
3.1.5. Dimethylpyrrolidinium- <i>isopropyl</i> dithiocarbamat (5)	234
3.1.6. <i>n</i> -Butylmethylimidazoliumdiethyldithiocarbamat (6)	234
3.1.7. <i>n</i> -Butylmethylimidazolium- <i>n</i> -butyldithiocarbamat (7)	235
3.1.8. <i>n</i> -Butylmethylimidazolium- <i>tert</i> -butyldithiocarbamat (8)	236
3.1.9. <i>n</i> -Butylmethylimidazoliumpyrrolidindithiocarbamat (9)	236
3.1.10. <i>n</i> -Butylmethylimidazoliumpyrrolidindithiocarbamat (10)	237
3.1.11. <i>n</i> -Butylmethylimidazoliumbis(2-ethyl- <i>n</i> -hexyl)dithiocarbamat (11)	238
3.1.12. <i>n</i> -Butylmethylimidazolium- <i>iso</i> -propyldithiocarbamat (12)	238
3.1.13. <i>n</i> -Butylmethylimidazolium-2-ethyl- <i>n</i> -hexyldithiocarbamat (13)	239
3.1.14. 2-Ethyl- <i>n</i> -hexylmethylimidazolium-2-carboxylat (14)	240
3.1.15. 2-Ethyl- <i>n</i> -hexylmethylimidazoliumbis(2-ethyl- <i>n</i> -hexyl)dithiocarbamat (15)	240
3.1.16. Tri- <i>n</i> -butylmethylphosphoniumdiethyldithiocarbamat (16)	241
3.1.17. Tri- <i>n</i> -butylmethylphosphonium- <i>n</i> -butyldithiocarbamat (17)	242
3.1.18. Tri- <i>n</i> -butylmethylphosphonium- <i>tert</i> -butyldithiocarbamat (18)	243
3.1.19. Tri- <i>n</i> -butylmethylphosphoniumbis(2-ethyl- <i>n</i> -hexyl)dithiocarbamat (19)	244
3.1.20. Dimethylpyrrolidinium- <i>tert</i> -butyltrithiocarbonat (20)	244
3.1.21. <i>n</i> -Butylmethylimidazolium- <i>tert</i> -butyltrithiocarbonat (21)	246
3.1.22. Tri- <i>n</i> -butylmethylphosphonium- <i>tert</i> -butyltrithiocarbonat (22)	248
3.1.23. Versuchte Reindarstellung von Dimethylpyrrolidiniummethylxanthogenat (23)	249
3.2. Extraktion von Au- und Hg-Kationen mit 2-Ethyl- <i>n</i> -hexylmethylimidazolium- bis(2-ethyl- <i>n</i> -hexyl)dithiocarbamat (15)	250
3.3. Reaktionen von Tetramethylammoniumsalzen mit verschiedenen Gasen	252
3.3.1. Tetramethylammoniumhydrogencarbonat (24)	252
3.3.2. Versuchte Reindarstellung von BMIM[HCO_3] durch Hydrolyse von BMIM- CO_2 (25)	252
3.3.3. Bis(tetramethylammonium)disulfit (26)	253
3.3.4. Bis(1-Ethyl-3-Methylimidazolium)disulfit (27)	254
3.3.5. Tetramethylammonium(hydroxymethan)sulfonat (29)	254
3.3.6. Bis(tetramethylammonium)sulfat (28)	255

3.4. Darstellung von Indium- und Galliumdithiocarbamat-Komplexen	255
3.4.1. Indiumdiethyldithiocarbamat (30)	255
3.4.2. Indium- <i>n</i> -butyldithiocarbamat (31)	256
3.4.3. Indium- <i>tert</i> -butyldithiocarbamat (32)	258
3.4.4. Galliumdiethyldithiocarbamat (33)	259
3.4.5. Gallium- <i>n</i> -butyldithiocarbamat (34)	259
3.4.6. Gallium- <i>tert</i> -butyldithiocarbamat (35)	260
3.4.7. Galliumpyrrolidindithiocarbamat (36)	261
3.4.8. Gallium- <i>iso</i> -propyldithiocarbamat (37)	261
3.4.9. Versuchte Darstellung von Indium- und Gallium- <i>tert</i> -butyltrithiocarbonat-Komplexen	262
3.5. Darstellung von Molybdän-Komplexen mit schwefelhaltigen Liganden	263
3.5.1. Molybdäntetrakis- <i>tert</i> -butyltrithiocarbonat (43)	263
3.5.2. Molybdän-tetrakis- <i>tert</i> -butylthiolat (40)	264
3.5.3. Reaktion von Molybdäntetrakis- <i>tert</i> -butylthiolat (40) mit CS ₂	264
3.5.4. Di- μ -oxo-bis(oxomolybdän-di- <i>n</i> -butyldithiocarbamat) (44)	265
3.5.5. Di- μ -sulfido-bis(thiomolybdän-di- <i>n</i> -butyldithiocarbamat)(45)	265
3.5.6. Darstellung von Molybdäntetrakis- <i>iso</i> -propyldithiocarbamat (46) und Molybdäntetrakis(<i>iso</i> -propyldithiocarbamat)iodid/triiodid (47)	266
3.5.7. Versuchte Darstellung von Molybdäntetrakis- <i>iso</i> -propyldithiocarbamat (46)	267
3.6. Darstellung der Tetrathio-/Tetraselenidomolybdaten	268
3.6.1. Bis-dimethylpyrrolidinium-tetratiomolybdat (49)	268
3.6.2. Bis-ethylmethylimidazolium-tetrathiomolybdat (50)	268
3.6.3. Butylmethylimidazolium-tetrathiomolybdat (51)	269
3.6.4. Bis-dimethylpyrrolidinium-bis(tetrasulfido)thiomolybdat (52)	269
3.6.5. Bis-dimethylpyrrolidinium-tetraselenidomolybdat (53)	270
3.6.6. Bisbutylmethylimidazolium-tetraselenidomolybdat (54)	271
3.6.7. Versuchte Darstellung von (Kat) ₂ [MoS(S ₄) ₂] 60 (Kat = NH ₄ ⁺ (A), Me ₂ NH ₂ ⁺ (B), ⁿ Bu ₂ NH ₂ ⁺ (C) und BMIM (D))	272
3.7. Darstellung von <i>n</i> -Butylmethylimidazolium-hexachloridomolybdaten	272
3.7.1. Butylmethyl-hexachloridomolybdat (55)	272
3.7.2. Bis-butylmethylimidazolium-hexachloridomolybdat (56)	273
3.7.3. Tris-butylmethylimidazolium-hexachloridomolybdat (57)	273
3.8. Reaktionen zur Darstellung von MoS ₂	274
3.8.1. Thermische Zersetzung von [Mo(S ₂ CS ^t Bu) ₄] 43 und Mo ₂ S ₄ (S ₂ CN ⁿ Bu ₂) ₂ 45 in BMIM[NTf ₂]	274
3.8.2. Reaktionen von Chalkogenolaten mit Molybdändisulfid, Molybdändiselenid und elementarem Molybdän	275

3.8.3. Reaktion verschiedener Mo-Komplexen mit Hydrogensulfid ILs	276
3.8.4. Reaktionen verschiedener Tetrathiomolybdate mit Elektrophilen	277
3.8.5. Reaktion von (BMIM) ₂ [MoCl ₆] (56) mit BMIM[HS]	277
3.9. Weitere Versuche	278
3.9.1. Darstellung von Bis-butylmethylimidazolium-bis(pentasulfido)tellurat (59)	278
3.10. Beschichtungsexperimente	279

VII. Kristallographischer Anhang 281

1. Erläuterung zu den verwendeten Symbolen	281
2. Dimethylpyrrolidinium <i>tert</i> -Butyldithiocarbamat (3)	282
3. Dimethylpyrrolidiniumpyrrolidindithiocarbamat (4)	283
4. Dimethylpyrrolidinium <i>iso</i> -Propyldithiocarbamat (5)	284
5. Tetramethylammoniumhydrogencarbonat (24)	285
6. Indium-tris(<i>n</i> -butyldithiocarbamat) (31)	286
7. Indium-tris(<i>tert</i> -butyldithiocarbamat) (32)	287
8. Gallium-tris-pyrrolidiniumdithiocarbamat (36)	288
9. Molybdäntetrakis(<i>tert</i> -butyltrithiocarbonat) (43)	289
10. Bis(dimethylpyrrolidinium)tetrathiomolybdat (49)	290
11. Bis(dimethylpyrrolidinium)bis(tetrasulfido)thiomolybdat (52)	291
12. Bis(butylmethylimidazolium)hexachloridomolybdat (56)	292
13. Tris(butylmethylimidazolium)hexachloridomolybdat (57)	293
14. Bis(butylmethylimidazolium)bis(pentasulfido)tellurat (59)	294
15. Molybdäntetrakis(<i>iso</i> -propyldithiocarbamat)iodid/triodid (47)	295
16. Dimethylpyrrolidiniumhydrogencarbonat (23)	296
17. Bis(dimethylpyrrolidinium)thiosulfat (63)	297
18. Bis-Ethylmethylimidazoliumtetrathiomolybdat (50)	298
19. Bis-Ethylmethylimidazoliumtetrathiomolybdat (50)	299
20. Butylmethylimidazoliumtetrachloridooxomolybdat (58)	300
21. Di- μ -sulfido-bis(oxidomolybdän- <i>tert</i> -butyldithiocarbamat)	301

VIII. Bibliography 303

I. Einleitung

1. Ionische Flüssigkeiten

1.1. Allgemeines und historische Entwicklung

Ionische Flüssigkeiten (ILs) werden im Allgemeinen als Verbindungen bezeichnet, die ausschließlich aus Ionen aufgebaut sind und eine Schmelztemperatur unter 100 °C aufweisen.^[1,2] Wenn derartige Verbindungen bei Raumtemperatur flüssig ist, werden sie als Raumtemperatur-Ionische-Flüssigkeit (RTIL, *room temperature ionic liquid*) bezeichnet. ILs werden von eutektischen Lösungsmitteln (DES, *deep eutectic solvents*) unterschieden, da ionische Flüssigkeiten charakteristischerweise Reinstoffe sind, während eutektische Lösungsmittel Mischungen - meist organischer - Salze darstellen.^[3] Eutektische Lösungsmittel werden im Folgenden nicht weiter behandelt. Eine gute Übersicht wurde von PENA-PENEIRA *et al.* veröffentlicht.^[4]

1914 wurde von WALDEN mit Ethylammoniumnitrat - einer Verbindung mit einer Schmelztemperatur von 13 °C - die erste RTIL synthetisiert.^[5] WALDEN konzentrierte sich bereits in dieser Arbeit auf organische Salze, die bei „relativ niedrigen Temperaturen, etwa bis zu 100°C, schmelzen“ und prägte damit die willkürlich gesetzte Obergrenze für ionische Flüssigkeiten per Definition, die noch mehr als ein Jahrhundert später Bestand hat.^[5] Ionische Flüssigkeiten waren in den folgenden Jahren vor allem im Bereich der Elektrochemie von großem Interesse. So wurde beispielsweise von HURLEY und WIER die nicht-wässrige Abscheidung von Aluminium ausgehend von Pyridiniumchloroaluminaten untersucht.^[6] Aufbauend auf diesen Arbeiten wurden von OSTERYOUNG elektrochemische Untersuchungen von Chloroaluminaten angefertigt.^[7] Besondere Aufmerksamkeit fanden die Untersuchungen WILKES *et al.* Anfang der 80er Jahre über Chloroaluminat basierte ILs mit Imidazoliumkationen.^[8] Anfang der 90er Jahre wurden ionische Flüssigkeiten mit $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{NO}_2]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{MeCO}_2]^-$ und $[\text{SO}_4]^{2-}$ -Anionen von WILKES und ZAWOROTKO entwickelt, die bei Raumtemperatur unempfindlich gegenüber Hydrolyse waren.^[9] SEDDON gründete zusammen mit unzähligen Unternehmen die *Queen's University Ionic Liquid Laboratories (QUILL)*, die sich zum Ziel setzten, ionische Flüssigkeiten für industrielle Prozesse zu etablieren.^[10,11] In den nachfolgenden Jahren stieg die Anzahl der Veröffentlichungen und Patente, die ionische Flüssigkeiten behandeln, stark an.^[11]

Für das Design verschiedener ionischer Flüssigkeiten mit geringen Schmelztemperaturen wird im Allgemeinen auf die Kombination folgender Eigenschaften zurückgegriffen:^[2,11]

- sterische Abschirmung der Ladungen, einhergehend mit Reduktion der COULOMB-Wechselwirkungen
- Verringerung der Symmetrie zur Verringerung der Kristallisationsneigung
- hohe Separierung der Ladungen
- schwach-koordinierende Ionen
- große Ladungsdelokalisierung innerhalb der einzelnen Ionen

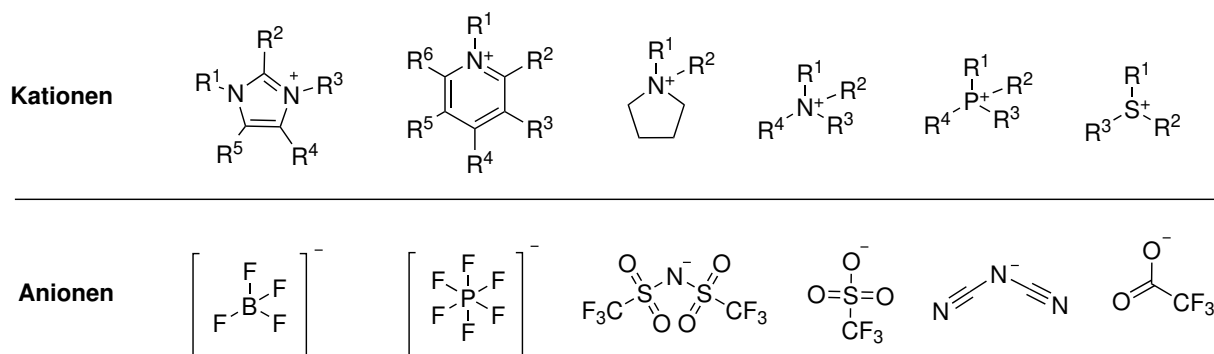


Abbildung 1.1.: Häufig in ionischen Flüssigkeiten verwendete Kationen (oben) und Anionen (unten), die die zuvor diskutierten Kriterien erfüllen.^[2,12]

Typische Kationen und Anionen, die diese Kriterien erfüllen und bestenfalls RTILs ausbilden, sind in Abbildung 1.1 gezeigt. Durch die vielfältige Variation der Kationen und Anionen sowie der Kombinationsmöglichkeiten von Anionen mit Kationen stieg die Zahl der bekannten ionischen Flüssigkeiten signifikant an. SEDDON schätzte, dass allein 10^{18} ionische Flüssigkeiten auf Basis von Dialkylimidazoliumkationen durch Variation der stickstoffgebundenen Alkylreste, der Modifikation der Substituenten am Imidazoliumring und der Einführung von funktionellen Gruppen in die Seitenketten existieren.^[13,14] Hochreine ILs sind in der Regel farblose, viskose Flüssigkeiten mit einem bei Raumtemperatur vernachlässigbar niedrigen Dampfdruck.^[12,15,16] Da eine Freisetzung von brennbaren Verbindungen durch Verdampfung erst oberhalb der Schmelz- und Zersetzungstemperatur stattfindet, gelten ionische Flüssigkeiten als schwer entflammbar und umweltfreundlich im Vergleich zu flüchtigen Lösungsmitteln.^[14] Die Entflammbarkeit von ionischen Flüssigkeiten ist um mindestens 100 °C höher als vergleichbare, flüchtige organische Lösungsmittel und gekoppelt an ihre Zersetzungstemperatur.^[17] Trotz des geringen Dampfdrucks können ionische Flüssigkeiten destillativ/sublimativ über die Gasphase aufgereinigt werden.^[18] Dabei gibt es die Möglichkeit, dass Ionenpaare in die Gasphase übergehen oder, wenn es sich um protische ILs handelt, sich in geringem Umfang das korrespondierende Säure-Base-Paar bildet, wodurch sich ein gewisser Dampfdruck aufbauen kann.^[16,19–21]

Die Viskositäten von ILs liegen zwischen 20-40000 mPa·s. Dabei sind die Viskositäten der dünnflüssigsten ILs (20-30 mPa·s) um mindestens eine Größenordnung größer als die von Wasser (ca. 1 mPa·s).^[11,12]

Durch die Variabilität der Eigenschaften von ILs sowie ihre Funktionalisierung für bestimmte Anwendungen durch gezielte Zusammenstellung gewünschter Eigenschaften, hat sich der Begriff der *Task-Specific Ionic Liquids* etabliert.^[2,22,23]

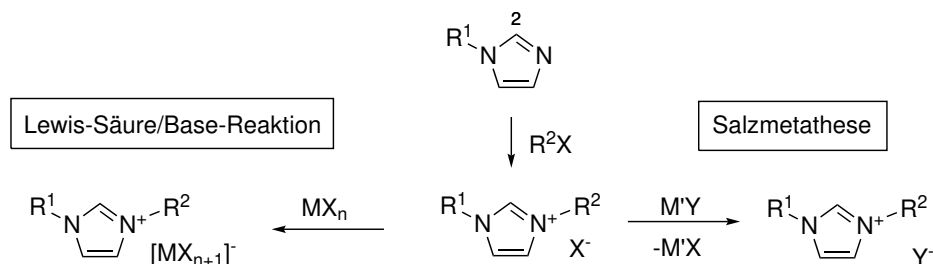
In der Katalyse werden ILs in sogenannten *supported ionic-liquid phases* eingesetzt. Dabei werden Katalysatoren in ionischen Flüssigkeiten gelöst und ähnlich der Heterogenkatalyse auf einem Substrat immobilisiert, wodurch Aktivität und Lebensdauer erhöht wird.^[24,25] In elektrochemischen Zellen werden ILs als nicht brennbarer Elektrolyt verwendet und können unter anderem auch in Festkörperbatterien Anwendung finden.^[26,27] Andere ionische Flüssigkeiten zeichnen sich durch ihre Materialeigenschaften aus, wie etwa die magnetische ionische Flüssigkeit BMIM[FeCl₄]^[28–30] oder zeigen Lumineszenz, wie [HMIM]_{5-x}[Dy(SCN)_{8-x}(H₂O)_x] (x = 0–2).^[30] In Bezug auf die aktuelle Klimadebatte könnten ILs eine wichtige Rolle einnehmen. ILs mit bifunktionellen Anionen mit Amin- und Sulfonatgruppen können CO₂ reversibel binden.^[31]

1.2. Synthese von ionischen Flüssigkeiten

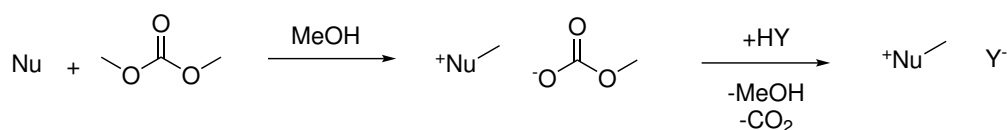
Bei der Synthese von ionischen Flüssigkeiten ist darauf zu achten, dass sie sich aufgrund ihres schwerflüchtigen Charakters in der Regel nur schwer aufreinigen lassen. Die Option der Destillation bzw. der Sublimationen sind nicht oder nur schwer zu realisieren. Deswegen sollte auf die Reinheit der Edukte sowie auf die Sauberkeit der Reaktionsgefäße während des Reaktionsverlaufs geachtet werden.^[2]

WALDEN nutzte 1907 den synthetischen Zugang der Protonierungsreaktion von Ethylamin mit Salpetersäure, um die erste RTIL darzustellen.^[5] Die einfachste Möglichkeit stellt bis heute die Protonierung geeigneter Basen - oftmals Amine oder Phosphine - dar. Jedoch ist diese dadurch auch in gewissem Maße begrenzt, da es durchaus zu Zersetzungsreaktionen durch Deprotonierung kommen kann.^[2]

Der überwiegende Teil nicht protischer ILs kann über eine Alkylierung eines geeigneter Nukleophile - wie Amine, Phosphine, Dialkylsulfide, Guanidine oder Alkylimidazole - erreicht werden. Gängige Alkylierungsmittel sind Alkylhalogenide, -sulfate, -sulfonate oder triflate.^[2,32] Das entsprechende Anion kann nach der Alkylierung in einer Salzmetathesereaktion ausgetauscht werden. Dabei ist zu beachten, dass die gebildeten Salze als Nebenprodukte nicht immer quantitativ aus der IL entfernt werden können, da sich diese Salze auch häufig in der IL selbst lösen.^[2] Meist wird die Salzmetathesereaktion in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt und das Halogenid anschließend abgetrennt oder bei wasserunlöslichen ILs mit Wasser extrahiert. Dabei kann jedoch oft ein teilweises Auswaschen der IL nicht verhindert werden^[2,33–36] Potentielle Verunreinigungen können die Eigenschaften von ILs beeinflussen, wodurch diese für katalytische oder elektrochemische Anwendungen nicht mehr eingesetzt werden können. In Schema 1.1 sind die häufig genutzten Syntheserouten der Quaternisierung zu ILs mit einem Alkylierungsmitteln und anschließender Salzmetathese oder einer LEWIS-Säure/Base-Reaktion abgebildet.



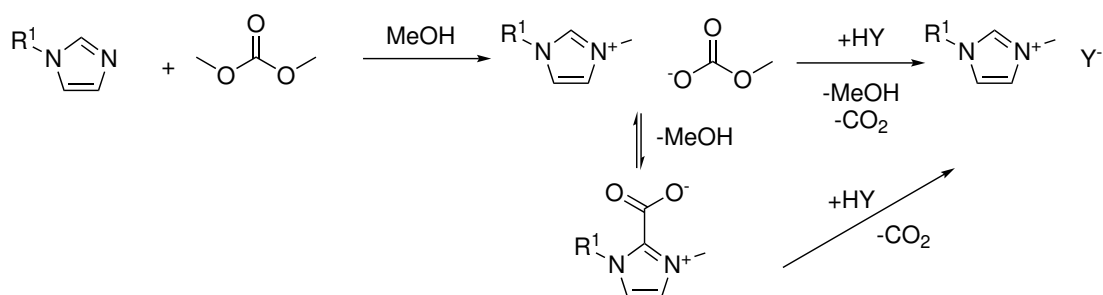
Schema 1.1: Am Beispiel eines Alkylimidazols dargestellte Synthese verschiedener ILs, inklusive möglicher Salzmetathese oder LEWIS-Säure/Base-Reaktion.^[2]



Schema 1.2: Allgemeine „Methylcarbonat-Route“. ^[37]

In den letzten Jahren wurde vermehrt Dimethylcarbonat als Alkylierungsmittel für die Synthese von ionischen Flüssigkeiten (vgl. Schema 1.2) verwendet, da dieses im Vergleich zu anderen Alkylierungsmitteln nicht giftig ist und in Folgereaktionen ausgetauscht werden kann.^[38,39]

Die erste Erwähnung von Dimethylcarbonat als Alkylierungsmittel wurde 1986 veröffentlicht.^[40] In einem Patent von 1990 von MORI *et al.* wurde Tetramethylammoniummethylcarbonat aus Ammoniumsalzen dargestellt und mit den entsprechenden Säuren in die gewünschten Ammoniumsalze überführt.^[41] Die Arbeitsgruppe um HOLBREY stellte 2002 das erste, zwitterionische Imidazoliumcarboxylat über diese Route dar. Zuvor war dieses nur aus der Reaktion von CO₂ mit dem entsprechenden Carben bekannt.^[42,43] Die Besonderheit ist, dass das Methylcarbonat basisch genug ist, um das acideste Kohlenstoffatom des Imidazoliumrings (C₂) zu deprotonieren.^[42,44] Bei einer elektrochemischen Reduktion konnte auch das N-Heterocyclische Carben nachgewiesen, das aber aufgrund des Überschusses CO₂ sofort mit diesem weiterreagiert.^[45]

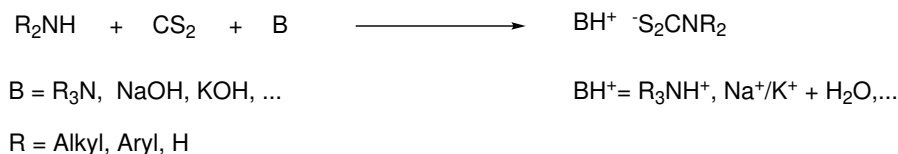


Schema 1.3: „Methylcarbonat-Route“ am Beispiel einer Imidazolium basierten IL.^[42]

Diese Route wurde daraufhin auf eine Vielzahl von unterschiedlichen Kationen und Anionen ausgeweitet und gilt für heutige Forschungen als wichtigster Reaktionspfad bei der Synthese von ILs.^[37,46]

2. Dithiocarbamate

Dithiocarbamatsalze werden aus der Reaktion einer Base, dem gewünschten Amin und Kohlenstoffdisulfid gewonnen. Dithiocarbamate sind bereits seit langer Zeit im Interesse von Forschern. Eine der ersten Beschreibungen von Dithiocarbamaten wurde 1907 von DELÉPINE veröffentlicht. In dieser Arbeit wurden primäre und sekundäre Amine mit CS₂ umgesetzt und die entsprechenden Ammoniumdithiocarbamate erhalten.^[47]

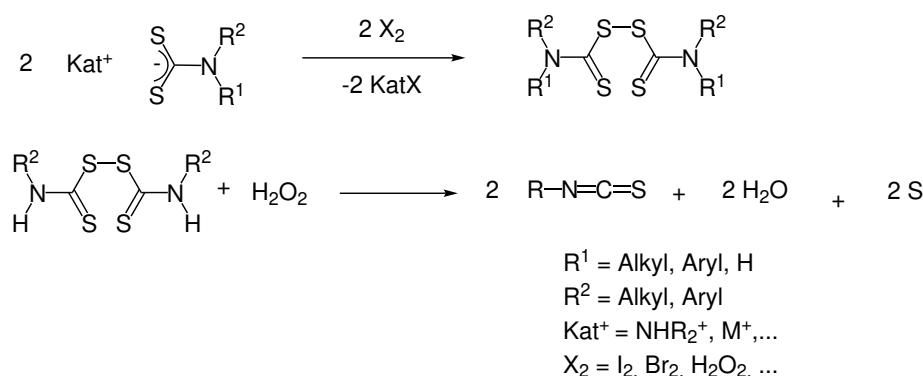


Schema 2.4: Allgemeines Reaktionsschema zur Darstellung von Dithiocarbamatsalzen.^[47,48]

Die freie unsubstituierte Dithiocarbamidsäure ist instabil und zersetzt sich zu CS_2 , H_2S und $\text{NH}_4[\text{SCN}]$.^[49,50] In der Regel sind auch N-substituierte Dithiocarbaminsäuren instabil, wobei in diesem Fall einige Ausnahmen wie Diphenyldithiocarbamidsäure^[51] oder Formyldithiocarbamidsäure^[52,53] bestehen.

Die Zersetzung von Ammoniumdithiocarbamaten auf Basis primärer Amine zu Thioharnstoffen ist bereits seit Ende des 18. Jahrhunderts bekannt.^[54] Dabei wurde beobachtet, dass sich die entsprechenden Thioharnstoff bei erhöhter Temperatur zu Isothiocyanat und Amin zersetzen und bei der Umsetzung mit anderen Aminen zu den entsprechenden Thioharnstoffen reagieren.^[54] Dithiocarbamate lassen sich sehr leicht oxidieren, wobei in der Regel Thiuramdisulfide gebildet werden, die als Pestizide,^[55] Vulkanisationsbeschleuniger in der Kunststoffindustrie^[56,57] oder als Medikament bei Alkoholabhängigkeit^[58] eingesetzt werden. Als Oxidationsmittel können „Klassiker“ wie Iod, Brom, Wasserstoffperoxid, Peroxodisulfate oder Tetrathionate^[56,59] eingesetzt werden. Auch die Verwendung von Luftsauerstoff in Kombination mit verschiedenen Katalysatoren ist möglich.^[60,61] Mit dem Katalysator Cerammoniumnitrat an Luft konnten zum Beispiel aus dialkylierten Dithiocarbamaten Thiuramdisulfide beziehungsweise aus monoalkylierten Dithiocarbamaten Thioharnstoffe synthetisiert werden.^[62] Die Oxidationsreaktion von monoalkylierten Dithiocarbamaten führt zudem zu entsprechenden Isothiocyanaten.^[63]

Werden anorganische Hydroxide - vor allem Alkalimetallhydroxide - als Base eingesetzt, können die entsprechenden Dithiocarbamatsalze synthetisiert werden. Die jeweilige Stabilität der Dithiocarbamate sekundärer Amine ($[\text{S}_2\text{CNR}_2]^-$) sind im Vergleich zu einfach substituierter ($[\text{S}_2\text{CNHR}]^-$) oder nicht substituierter Aminen ($[\text{S}_2\text{CNH}_2]^-$) deutlich erhöht.^[47,48] Monoalkylierte Dithiocarbamate zersetzen sich sowohl unter sauren als auch alkalischen Bedingungen. Es konnten die unsubstituierte Dithiocarbaminsäure (HS_2CNH_2), Ammonium- und Alkalimetalldithiocarbamate^[48,49,64] sowie verschiedene Übergangsmetallkomplexe^[65] dieser anionischen Liganden $[\text{S}_2\text{CNH}_2]^-$ beschrieben werden.

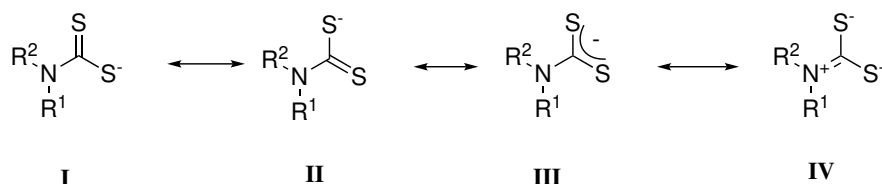


Schema 2.5: Darstellung der Oxidation von Dithiocarbamaten zu Thiuramdisulfiden bzw. Thioharnstoffen.^[62]

In den letzten Jahren wurden von TESKE *et al.* Komplexe mit unsubstituierten Dithiocarbamat-Liganden von Bi(III), Sn(IV), Cr(III) und der Kupfergruppe synthetisiert und röntgenkristallographisch untersucht.^[66–72]

Verbreitet sind vor allem Metallkomplexe der sekundären Dithiocarbamate in der Anwendung als Pestizide/Fungizide.^[73] Diese werden üblicherweise über eine Salzmetathesereaktion der Alkalimetall-/Ammoniumdithiocarbamate mit entsprechenden Metallchloriden oder über eine oxidative Addition eines Metalls mit Thiuramdisulfid.^[74] Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Dithiocarbamatkomplexen ist die Insertion von CS₂ in eine Metall-Amid-Bindung. Diese Reaktion wurde erstmals von BRADLEY *et al.* bei der Synthese Dithiocarbamatkomplexe der Gruppen 4 und 5 beschrieben.^[75] Diese Reaktion wurde später auf eine Vielzahl an Beispielen ausgeweitet.^[74,76–79] DELEPINE untersuchte die Umsetzung von Metallhalogeniden mit Dithiocarbamaten primärer Amine und beobachtete, dass diese leicht zu Isothiocyanaten und Metallsulfid zerfallen.^[47]

Im Allgemeinen können Dithiocarbamat-Liganden vielseitige Bindungsverhältnisse ausbilden. Wie in Schema 2.6 gezeigt, können monodentate (**I**, **II**) oder bidentate (**III**, **IV**) Bindungsformen auftreten. Die entsprechenden Bindungsmodi können über schwingungsspektroskopische Analysen wie IR-Spektroskopie^[80,81] oder über den Doppelbindungscharakter der C-N-Bindung in der Kristallstrukturanalyse unterschieden werden.^[82]

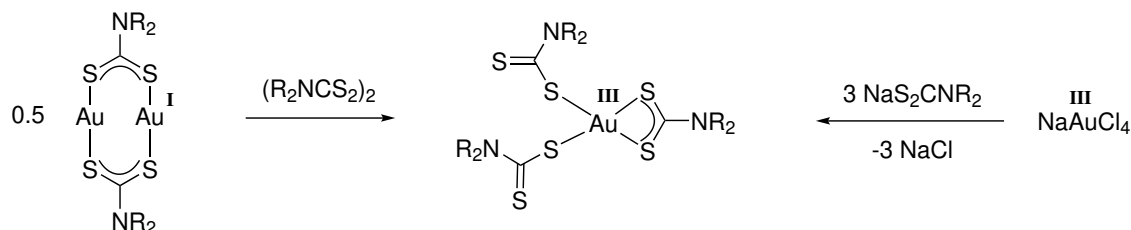


Schema 2.6: Schematische Darstellung mesomerer Grenzstrukturen des Dithiocarbamats.

Den am häufigsten vorkommende Bindungsmodus stellt der bidentate dar, bei dem der Ligand chelatisierend gleichermaßen über beide Schwefelatome in der Dithiocarbamat-Gruppe bindet.

Eine monodentate Bindung tritt dann auf, wenn eine bidentate Bindung aufgrund von elektronischen oder sterischen Gründen verhindert wird oder das Zentralatom sehr klein ist.^[83,84]

Bei Goldverbindungen konnte zudem der Übergang der Bindungsmodi von dinuklearen Gold(I)-dithiocarbamaten, bei der oxidativen Additionsreaktion mit Thiuramdisulfid zu Gold(III)-dithiocarbamat nachgewiesen werden. Die Kristallstruktur des entstandenen Gold(III)dithiocarbamat zeigt eine quadratisch-planare Anordnung der Schwefel-Liganden, wobei ein Dithiocarbamat bidentat und zwei Dithiocarbamat-Liganden monodentat binden.^[85,86]



Schema 2.7: Darstellung eines Au(III)-dithiocarbamat-Komplexes mit mono- und bidentaten Bindungsmodi über eine oxidative Addition (links) oder eine Salzmetathese (rechts).^[86]

In der organischen Chemie dienen Dithiocarbamate dazu Isothiocyanate^[63,87–91] oder die biologisch aktiven Ester der Dithiocarbamate zu bilden. Diese werden im Bereich der medizinischen Chemie zur Untersuchung von Enzymaktivitäten genutzt oder als potentielle Wirkstoffe gegen Leukämie untersucht.^[92,93]

3. Trithiocarbonate

Trithiocarbonate sind weit seltener in der Chemie vertreten als ihre verwandten Dithiocarbamate. Die Halbesther der Trithiocarbonsäure bzw. deren Alkalimetalltrithiocarbonate wurden erstmals von GATTOW *et al.* 1978 systematisch beschrieben.^[94–96]

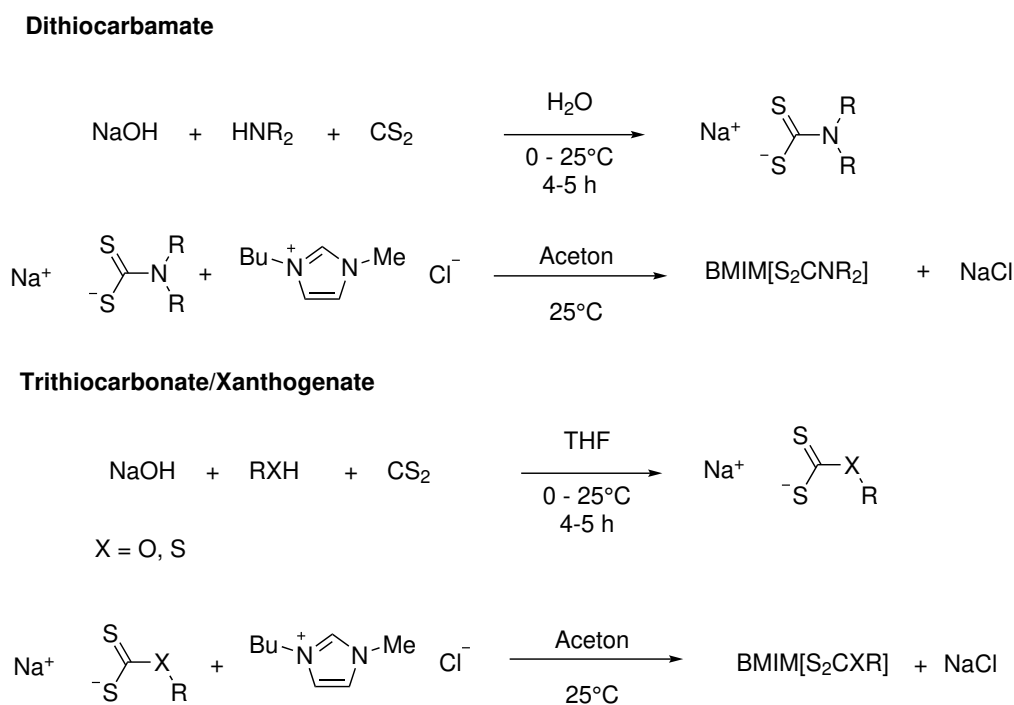
In der Folge sind vor allem Komplexverbindungen untersucht worden. So wurden homoleptische Übergangsmetalltrithiocarbonat von Fe(III), Co(III), Ni(II), Cr(III)^[97,98] sowie Mo(IV)^[99,100] und W(IV)^[101] synthetisiert.^[102] Dabei wurden insbesondere elektrochemischen Eigenschaften untersucht.^[98,100] Es wurde beispielsweise festgestellt, dass sich Wolframtrithiocarbonate an Luft langsam zu Wolfram(IV)disulfid zersetzen.^[101]

Für weitergehende Informationen zu Dithiocarbamaten und ihre verwandten Verbindungen sei auf *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* und der Übersichtsarbeit von GATTOW über Dithiocarbamate/Trithiocarbonate sowie andere Literaturwerke verwiesen.^[59,74,76,102]

4. Ionische Flüssigkeiten mit Dithiocarbamat-Anion

Alkohole und Thiole können durch Deprotonierung und anschließender Reaktion mit CS₂ zu verwandten Verbindungen, den Xanthogenaten bzw. Trithiocarbonaten umgesetzt werden.^[102] Die Gruppe um SEDDON hat ionische Flüssigkeiten entwickelt, die Nichtmetalle, die dazu neigen oligo- oder polymere Strukturen - wie Phosphor, Schwefel, Selen oder Tellur - aufbauen sehr gut lösen können.^[103,104] Diese ionischen Flüssigkeiten bestehen aus für ILs typische Kationen wie Imidazolium oder Phosphonium und Dithiocarbamat-, Trithiocarbonat- oder Xanthogenat-Anionen. Sie werden in einer zweistufigen Synthese dargestellt. In einer ersten Reaktion werden die entsprechenden Aminen, Alkoholen oder Thiolen mit Natriumhydroxiden deprotoniert und bilden mit CS₂ Dithiocarbamate, Trithiocarbonate oder Xanthogenate. In der nachfolgenden Salzmetathese werden die Dithiocarbamate, Trithiocarbonate oder Xanthogenate über Salzmetathesereaktionen mit den Halogeniden der gewünschten Kationen in Isopropanol oder Aceton dargestellt, wobei das ausfallende Natriumchlorid abfiltriert werden kann.^[103,104] Eine Übersicht der Darstellungsweise der ILs nach Seddon ist in Schema 4.8 dargestellt. Leider wurden weder in der entsprechenden Patentschrift, noch in der darauf folgenden Veröffentlichung Angaben über Analytik oder physikalische Eigenschaften abgesehen von den Lösungseigenschaften von Schwefel in den ILs gemacht.

Eine andere Möglichkeit ILs mit Dithiocarbamatanion darzustellen, bietet die Reaktion von Amidin mit dem gewünschten Amin und CS₂^[105] oder die Reaktion von Guanidin mit CS₂.^[106]



Schema 4.8: Darstellung von ionischen Flüssigkeiten mit Dithiocarbamat-, Trithiocarbonat- oder Xanthogenat-Anionen nach SEDDON *et. al.*^[103,104]

5. Dithiocarbamate in der Materialsynthese

Dithiocarbamate eignen sich aufgrund ihrer vielseitigen Eigenschaften sehr gut für die Materialsynthese von Metallsulfiden. Bisher sind von nahezu jedem Element des Periodensystems - mit wenigen Ausnahmen wie Sauerstoff und Schwefel - Dithiocarbamat-Komplexe bekannt.^[74,76] Die Gruppe um O'BRIEN nutzten Dithiocarbamat-Komplexen um eine Vielzahl von Metallsulfiden - wie Indium- und Galliumsulfide,^[107] Zinksulfid,^[108–110] Cadmiumsulfid,^[109,110] oder Molybdändisulfid^[111,112] sowie weitere^[113,114] - unter Verwendung verschiedener Abscheidungsverfahren darzustellen. In den letzten Jahren wurden vermehrt Metall-Komplexe mit Dithiocarbamat-Liganden primärer Amine untersucht, da sich diese im Vergleich zu Dithiocarbamat-Komplexen sekundärer Amine bereitwilliger und sauberer zersetzen lassen.^[115–118] Dabei zerfallen Dithiocarbamat-Komplexe primärer Amine vor allem zu Isothiocyanaten, Thiolen und den entsprechenden Metallsulfiden (Vergleich Abschnitt Dithiocarbamate).^[115]

6. Molybdändisulfid

Molybdändisulfid ist für die Anwendung als anorganisches Schmiermittel bekannt.^[119–123] Diese Eigenschaft lässt sich auf die zweidimensionale Schichtstruktur zurückführen, bei der sich die einzelnen Schichten gegeneinander verschieben lassen. MoS_2 kommt in verschiedenen Modifikationen vor. Dabei sind die hexagonale (2H), die oktaedrische (1T) und die verzerrt oktaedrische Struktur (1T') als wichtigste Strukturtypen zu nennen.^[124] Die thermodynamisch stabilste hexagonale Struktur ist dabei im Gegensatz zu den oktaedrischen, metallischen Strukturtypen halbleitend. Es wird im Folgenden nur noch von der hexagonalen Modifikation des MoS_2 gesprochen, die das Ziel der Syntheseversuche dieser Arbeit waren.

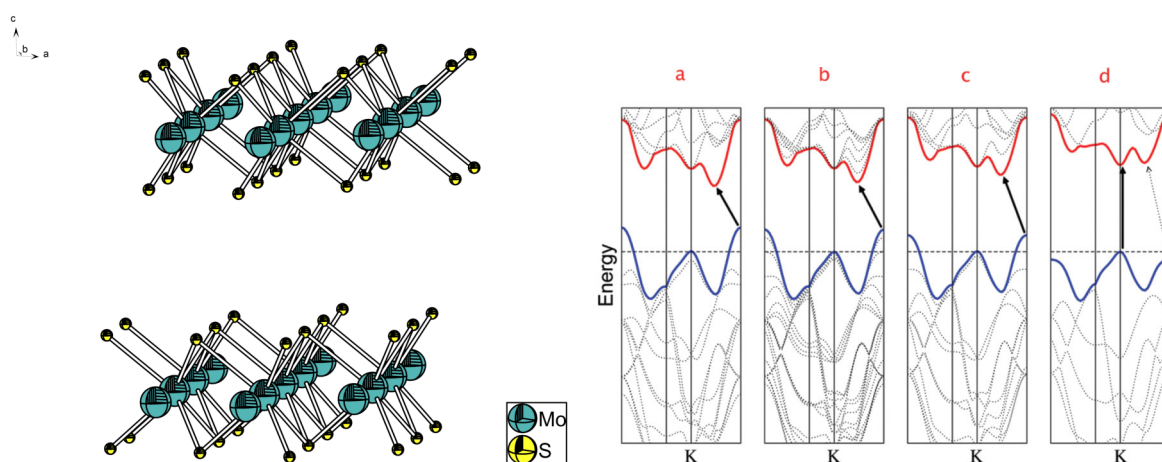


Abbildung 6.2.: Links: Struktur des hexagonalen MoS_2 im Kristall,^[125] rechts: berechnete Bandstruktur von (a) „Bulk“- MoS_2 , (b) vierlagigem MoS_2 , (c) zweilagigem MoS_2 und (d) monolagigem MoS_2 .^[126]

MoS₂ hat in den letzten Jahren aufgrund seiner 2D-Schichtstruktur und den damit einhergehenden elektronischen Eigenschaften als n-Typ Halbleiter für Aufsehen gesorgt.^[127,128] Die Bandlücke von MoS₂ ist stark von der Anzahl der übereinanderliegenden Schichten abhängig. Im Bulk-Material weist MoS₂ eine indirekte Bandlücke von 1.29 eV auf, als Monolage zeigt MoS₂ eine direkte Bandlücke von 1.90 eV.^[129] Aufgrund dieser interessanten elektronischen Eigenschaften ist MoS₂ besonders für die Verwendung in Feldeffekttransistoren (FET) interessant.^[127,130,131] Der erste Bericht von monolagigem MoS₂ in einem schaltbaren FET wurde 2011 von RADISAVLJEVIC *et al.* veröffentlicht.^[127] Diese Technik bietet die Vorteile eines hohen ON/OFF Strom-Verhältnisses (10^8 - 10^{10}), der Immunität gegen Kurzkanaleffekte, hoher Stromdichten und aussichtsreiche Elektronenmobilität.^[132-134] Diese Eigenschaften machen MoS₂-FETs besonders für Niedrig-Energie Anwendungen interessant.^[132-134]

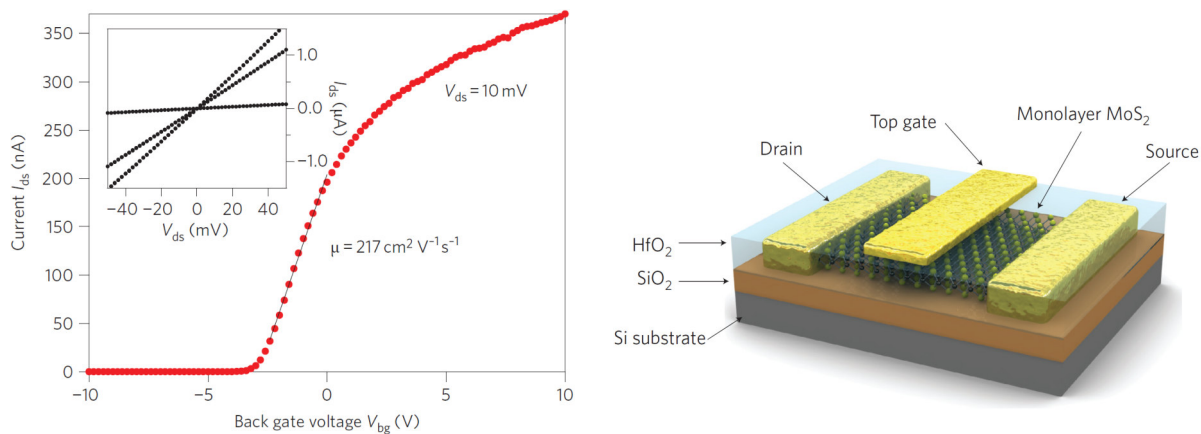


Abbildung 6.3.: Links: Transferkennlinie bei RT für einen FET mit 10 mV *source-drain* Spannung (Inset: Strom-Spannungskurven bei einer *Backgate*-Spannung von 1,2 und 5 V). Rechts: schematische Darstellung eines FET mit monolagigem MoS₂.^[127]

Neben dem Anwendungspotential in der Mikroelektronik zeigt Molybdändisulfid auch Potential in der Wasserstoffgewinnung über die „Hydrogen evolution reaction“^[135] oder auch in Batteriezellen.^[136,137] Für weitergehende Informationen sei auf die zahlreichen Review-Artikel zu diesen Themen verwiesen.^[128,133,134,138]

6.1. Synthesemethoden Molybdändisulfid

Für die Synthese von Molybdändisulfid-Dünnschichten gibt es verschiedene Verfahren, die man in *Top-down*- und *Bottom-up*-Verfahren unterteilt werden. Bei den *Top-down*-Verfahren besteht in der Regel der Nachteil, dass die durch Delamination von MoS₂ isolierten Schichten lediglich übertragen werden und somit Schwierigkeiten bei der Herstellung einer großen durchgehenden Schicht entstehen. *Bottom-up*-Methoden können hingegen dazu benutzt werden, durchgehende Schichten der gewünschten Größe zu synthetisieren, jedoch ist oftmals die Qualität der Schichten nicht mit denen aus einem *Top-down*-Verfahren vergleichbar. Auch hier sind Defekte und Grenzen zwischen Inseln einheitlicher Phasen die zu lösende Herausforderung.^[139,140]

Mechanische Trennung der MoS₂-Schichten

Das einfachste und verbreitetste *Top-down*-Verfahren zur Übertragung von MoS₂-Dünnschichten auf SiO₂/Si-Oberflächen basiert auf dem vor allem für Graphen bekannten *scotch-Tape*-Verfahren, bei dem mithilfe eines Klebestreifens eine 2D-Lage von kristallinem MoS₂ auf eine SiO₂/Si-Oberfläche aufgetragen wird. Die Kristallinität und Qualität dieser MoS₂-Lagen ist sehr gut, jedoch ist es problematisch, diese Methode in einem größeren Maßstab durchzuführen. Dies liegt daran, dass große MoS₂-Kristalle selten sind und diese manuell mithilfe eines Lichtmikroskops identifiziert werden müssen. Da die MoS₂-Schichten jeweils auf die Größe des MoS₂-Einkristalls begrenzt sind, besteht keine Kontrolle über die Größe der MoS₂-Schicht. Aus diesem Grund bedarf es der Entwicklung einer Methode, mit der durchgehende MoS₂-Schichten in guter Qualität dargestellt werden können.^[128,141]

Lösungsbasierte Trennung der MoS₂-Schichten

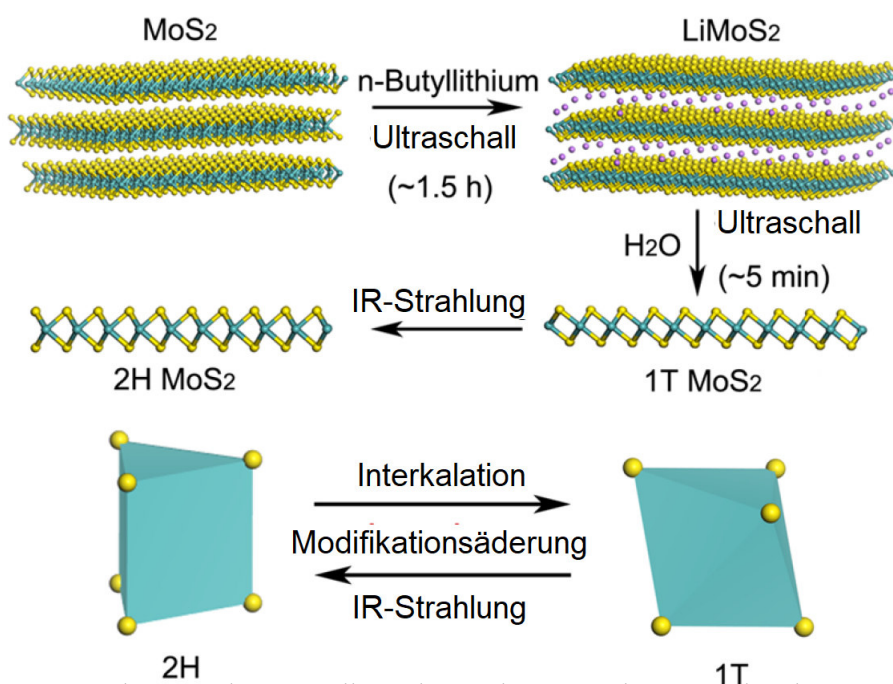


Abbildung 6.4.: Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus bei der Darstellung von 2H-MoS₂ über Li-Interkalation und anschließender Modifikationsänderung mit Hilfe von IR-Strahlung.^[142]

MoS₂-Kristalle können auch auf chemische Weise getrennt werden. Dazu werden Alkalimetallionen durch Reaktion mit basischen Alkalimetallorganen und anschließender Behandlung in einem Ultraschallbad in die MoS₂-Schichten interkaliert.^[143–145] Durch diese Methode können zwar MoS₂-Schichten im Gramm-Maßstab produziert werden, jedoch liegt das Material als 1T-Modifikation vor, wodurch zusätzlich ein Temperprozess oberhalb von 300°C benötigt wird^[143] oder das Material mit einem IR-Laser nachbehandelt werden muss, um es wieder in die 2H-Modifikation zu überführen.^[134,142]

Weitere Methoden nutzen eine Behandlung mit Ultraschall in organischen Lösungsmitteln^[146] oder Tensiden,^[147] bei denen die Oberflächenspannung der Oberflächenenergie des MoS₂ entspricht, um so die MoS₂-Schichten aus dem Bulk-Material voneinander zu trennen.

Diese Verfahren können zur Darstellung einer Dispersion genutzt werden, die aus ein- bis mehrlagigem MoS₂ besteht und via *Spincoating* auf den Si-Wafer gebracht wird. Ein großer Nachteil dieser Methode ist jedoch, dass die MoS₂-Schicht auf dem Wafer aus kleinen MoS₂-Inseln besteht und sich keine durchgehende MoS₂-Schicht mit geringer Defektdichte bildet, wie sie zur Nutzung in elektrischen Bauteilen benötigt wird.^[128]

Transportreaktionen

MoS₂ kann auch über eine Transportreaktion unter Zusatz von Iod, Brom oder Chlor durch die Gasphase transportiert und so in guter Qualität dargestellt werden.^[148] Jedoch ist die Reaktionszeit von 21 Tagen sehr lang.^[149] Außerdem muss das MoS₂ anschließend wieder dispergiert und auf einen entsprechenden Wafer aufgetragen werden (vgl. Abschnitt Lösungsbasierte Spaltung).

Chemical Vapor Deposition/Atomic Layer Deposition

Die Gruppe um ZHAN *et al.* hat in 2012 eine Methoden veröffentlicht, bei der sie elementares Molybdän in einem N₂-Gasstrom mit elementarem Schwefel reagieren lassen und so MoS₂ erhalten.^[150] Einen ähnlichen Ansatz verfolgten LIN *et al.* und WANG *et al.* in ihren Arbeiten. Sie entwickelten ein ein Verfahren, bei dem MoO₃ bzw. MoO₂ auf ein Saphir-Substrat aufgedampft wird.^[151,152] In einem ersten Schritt wird MoO₃ mit Wasserstoff zu MoO₂ reduziert und in einem anschließenden Temperprozess mit elementarem Schwefel zu MoS₂ umgesetzt. Diese *atomic layer deposition*-Verfahren können genutzt werden, um schichtweise Molybdän- und Schwefelpräkursoren aufzutragen, sodass im Annealingprozess die gewünschte Zusammensetzung und Schichtdicke erhalten wird.

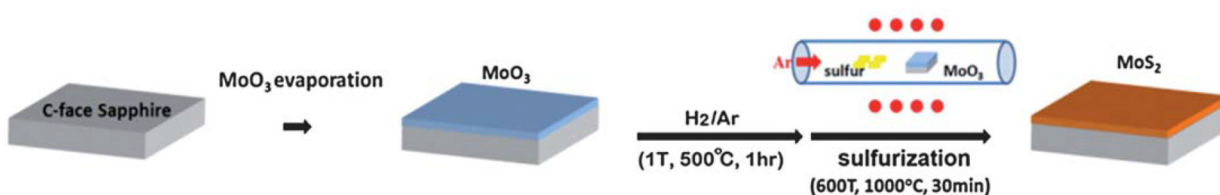


Abbildung 6.5.: Schematische Darstellung der Auftragung von MoO₃, der Reduktion zu MoO₂ und der anschließenden Reaktion mit Schwefeldampf zu MoS₂ nach LIN *et al.*^[151]

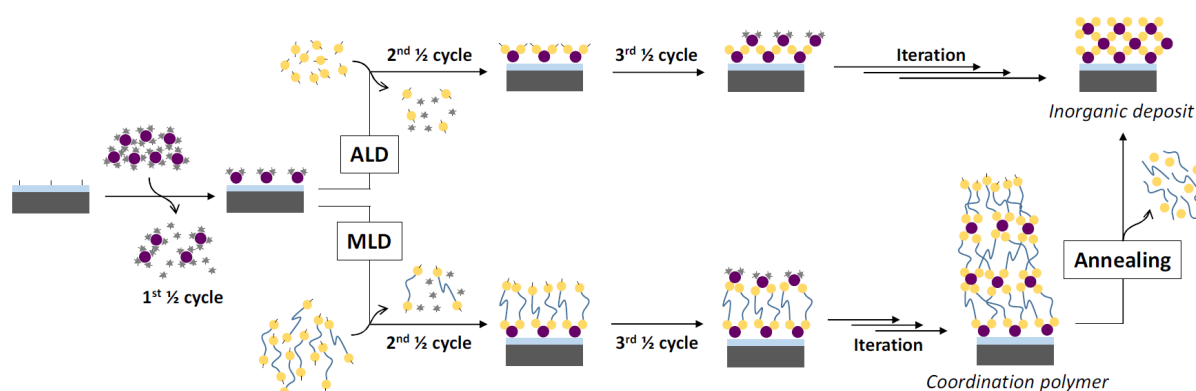


Abbildung 6.6.: Schematische Darstellung eines idealen ALD-Verfahrens zur Bildung einer MoS₂-Dünnschicht (oben) und eines zweistufigen Prozesses, bei dem eine Molekülschichtablagerung durchlaufen wird, bevor es durch einen Glühprozess zur Bildung einer MoS₂-Dünnschicht kommt (unten).^[153]

QUADRELLI *et al.* nutzten ein davon abgeleitetes Verfahren - das sogenannte „molecular layer deposition“ (MLD)- um hochqualitative MoS₂-Dünnschichten zu erzeugen.^[153,154] Hier wird zyklweise ein Substrat bei vergleichsweise geringen Temperaturen bis 350°C mit Mo-Quellen wie [Mo(NMe₂)₄] und S-Quellen wie 1,2-Ethandithiol umgesetzt. 1,2-Ethandithiol wirkt dabei vernetzend zwischen den Molybdänschichten und durch die halogenidfreien Präkursoren werden nur geringe Mengen an Fremdatomen in die Schichten eingelagert.^[153,154]

Lösungsbasierte Synthesemethoden

Einen anderen Ansatz haben die Gruppen um KIM *et al.* und LIU *et al.* entwickelt.^[155,156] Sie nutzen Ammoniumtetrathiomolybdat (ATTM), um es in einem zweistufigen *Annealing*-Prozess direkt auf Oberflächen zu MoS₂ zu zersetzen. In einem anschließenden, zweistufigen *Temper*-Prozess bei 450°C unter Argon und 1000°C in einer schwefelreichen Ar-Atmosphäre (ohne H₂) konnten 2H-MoS₂-Schichten auf SiO₂/Si-Wafern in guter Qualität synthetisiert werden.^[155,156]

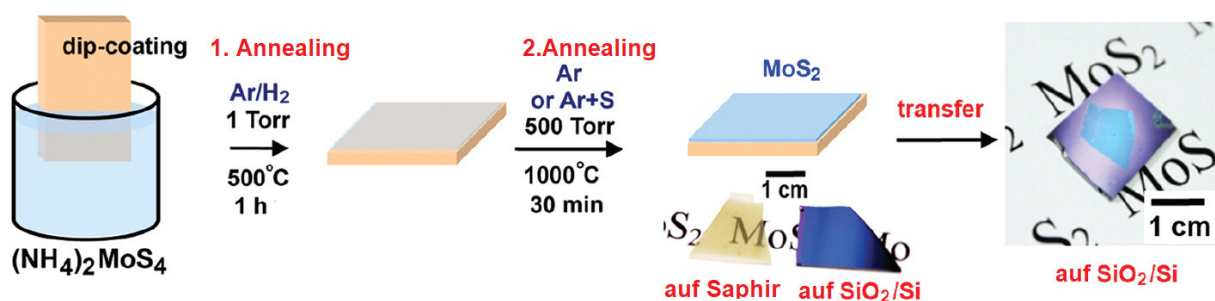


Abbildung 6.7.: Schematische Darstellung der Methode von LIU *et al.*.^[156]

Annealing-Prozess

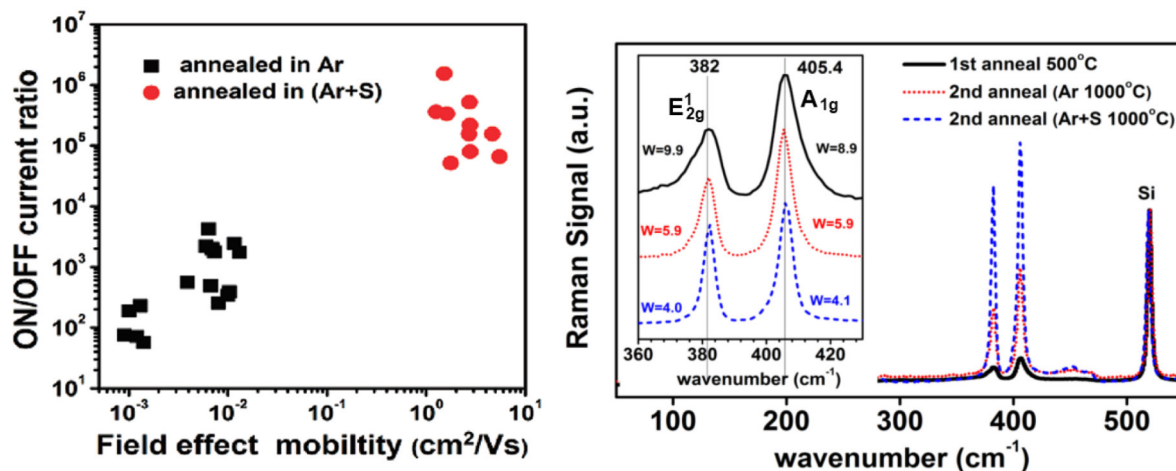


Abbildung 6.8.: Links: Einfluss des Schwefeldampfs beim *Annealing*-Prozess auf die Ladungsträgermobilität und dem ON/OFF-Stromstärke-Verhältnis.^[156] Rechts: Abhängigkeit der Intensität der Raman-Banden von dem zweiten *Annealing*-Prozess.^[156]

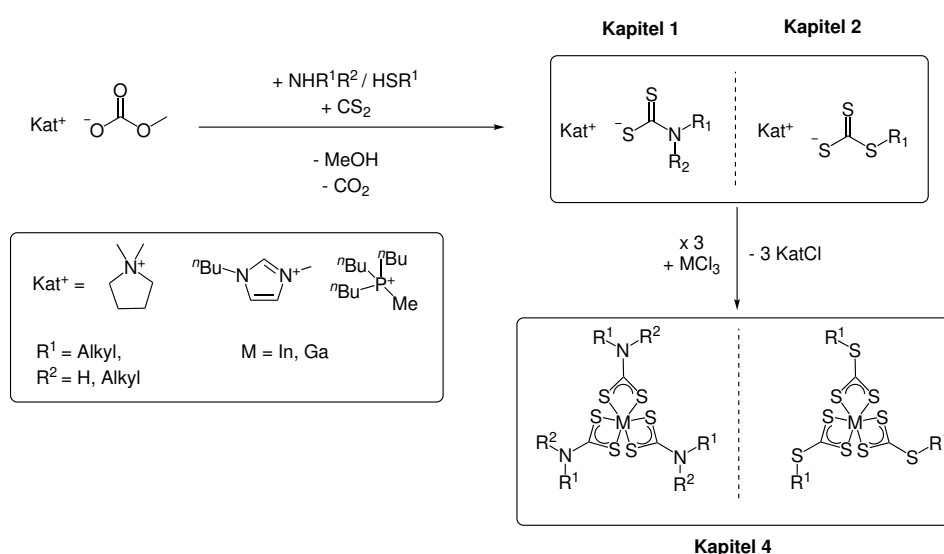
Der *Annealing*-Prozess ist für die Synthese von MoS_2 unverzichtbar. Die genannten lösungsbasierten Synthesemethoden greifen dabei stets auf einen zweistufigen Prozess zurück. In einem ersten Schritt wird dabei das ATTMs zu MoS_2 zersetzt. In diesem Prozess bei $450\text{--}500^\circ\text{C}$ und vermindertem Druck wird oft eine Mischung aus Wasserstoff und Argon verwendet, um organische Verunreinigungen in der Halbleiterschicht zu entfernen. Ein zweiter *Annealing*-Prozess bei $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ unter Argon oder unter Argon mit Schwefeldampf bei vermindertem Druck (650 mbar) dient dazu, die Kristallinität der MoS_2 -Schicht zu erhöhen. Der Schwefeldampf dient dabei als Schutz vor Oxidation und kann über die Zugabe von elementarem Schwefel im Ofen erzeugt werden. Außerdem zeigt die Zugabe von Schwefel bei dem zweiten *Annealing*-Prozess eine Verbesserung der elektronischen Eigenschaften der MoS_2 -Schichten. Durch diesen Prozess kann das Verhältnis der Stromstärke im ON-Zustand des FET im Verhältnis zum OFF-Zustand sowie die Mobilität der Ladungsträger um mehrere Größenordnungen erhöht.^[156] Die Relevanz des Schwefeldampfes spiegelt sich auch in Raman-Spektren wieder, da die Intensität der Raman-Banden von der Kristallinität der MoS_2 -Schichten abhängt (Abbildung 6.8).

II. Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese von molekularen Präkursoren für eine lösungsbasierte Beschichtung und thermische Zersetzung zu sulfidischen Halbleitermaterialien Ga_2S_3 , In_2S_3 und schwerpunktmäßig MoS_2 .

Dazu wurden ionische Flüssigkeiten (IL) auf Basis von N,N-Dialkyl-/N-Monoalkyldithiocarbamat- sowie *tert*-Butyltrithiocarbonat-Anionen als Vorstufe dargestellt und insbesondere auf deren thermische Eigenschaften untersucht (Kapitel 1 und 2). Solche ILs wurden bereits von SEDDON *et al.* über eine Salzmetathese dargestellt, ohne den Beweis der analytischen Reinheit zu erbringen.^[103,104] Die in dieser Arbeit untersuchte Darstellungsmethode sollte ausgehend von der Reaktion von Methylcarbonatsalzen der gewünschten Kationen mit einem Amin bzw. Thiol und Kohlenstoffdisulfid zu einer reinen ionischen Flüssigkeit führen. Die Idee dabei war, dass die entstehenden Nebenprodukte aus flüchtigen Bestandteilen wie CO_2 und Methanol bestehen und somit leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden können.

Hier sollten insbesondere auch N-Monoalkyldithiocarbamat-Anionen untersucht und mit den Eigenschaften von konstitutionsisomeren N,N-Dialkyldithiocarbamat-Anionen verglichen werden. Von einem lipophilen Vertreter dieser Verbindungsklasse sollte die Extraktionsfähigkeit von thio-philen Metallen wie Gold- oder Quecksilberverbindungen aus einer wässrigen Lösung untersucht werden.



Schema 1.1: Untersuchungen zur Darstellung von Dithiocarbamat-/Trithiocarbonat-basierten ionischen Flüssigkeiten (Kapitel 1 und 2) und deren Koordination zu Indium und Gallium (Kapitel 4).

In einem Exkurs zu weiteren ILs mit reaktiven Anionen sollten organische Salze für die Absorption von Schadgasen wie SO_2 , NO_x und Formaldehyd aus belasteter Raumluft untersucht werden. Dazu sollten basische Salze des unreaktiven Modell-Kations Tetramethylammonium mit diesen Gasen umgesetzt werden. Untersuchungen der entsprechenden Produkte könnten so Beiträge zur Gebäudeluftreinigung liefern.

In weiteren Kapiteln sollten Untersuchungen zur Darstellung und thermischen Zersetzung von Dithiocarbamat-/ Trithiocabronat-Komplexen des Indiums, Galliums mit dem Ziel der Darstellung der Halbleitermaterialien In_2S_3 und Ga_2S_3 durchgeführt werden.

Besonderes Augenmerk sollte auf den thermischen Eigenschaften von Komplexen mit N-Monoalkyldithiocarbamat-Liganden liegen, da aufgrund der NH-Gruppe eine deutlich niedrigere Zersetzungstemperatur als bei vergleichbaren N,N-Dialkyldithiocarbamat-Komplexen zu erwarten war.

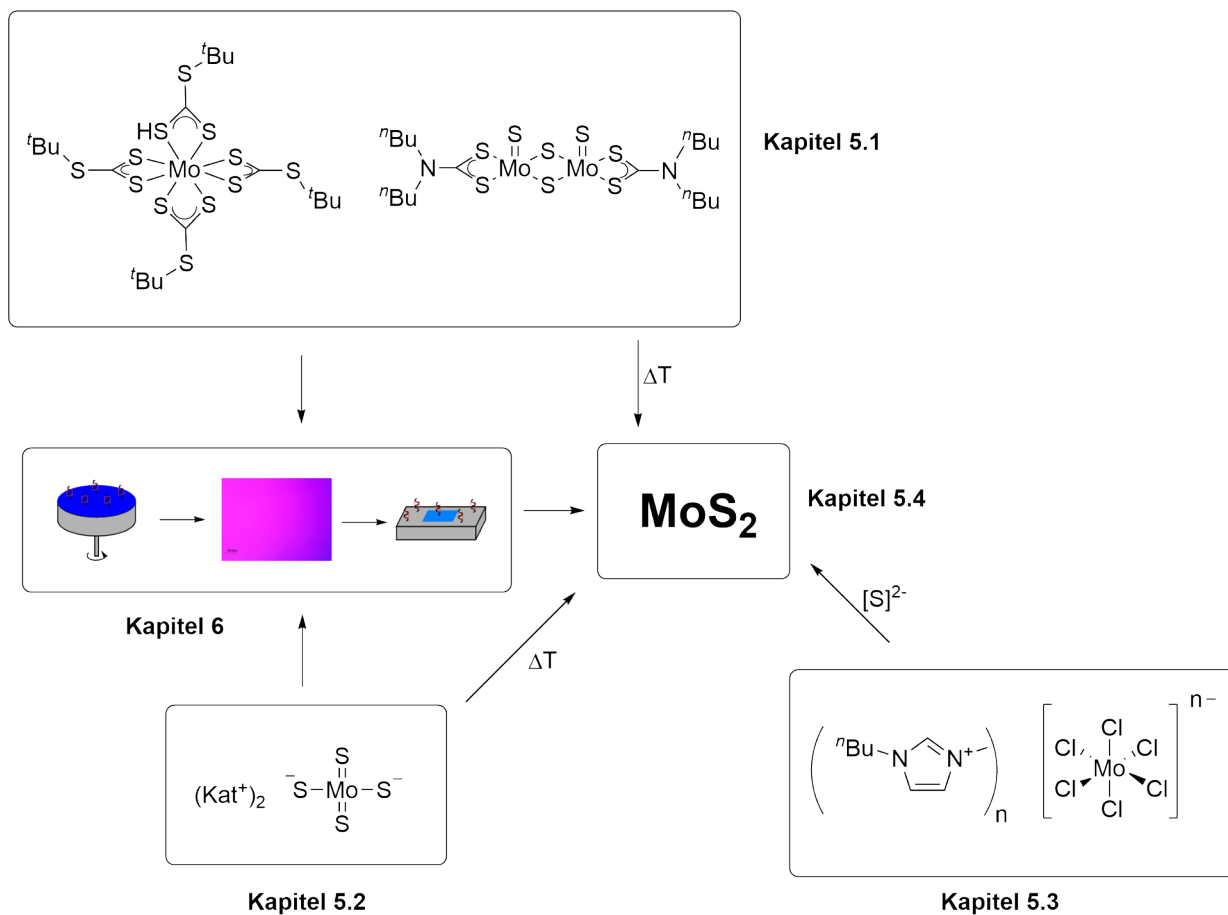
Im letzten Teil dieser Arbeit wurde eine Reihe molekularer Präkursoren auf ihre Eignung zur Abscheidung und Beschichtung von Oberflächen mit MoS_2 untersucht (Kapitel 5 und 6).

Dabei sollten Molybdän-Komplexe mit schwefelreichen Ligandenauf ihre thermischen Eigenschaften (TGA, SDTA) hinsichtlich ihres Potentials zur Bildung von MoS_2 untersucht werden.

$(\text{NH}_4)_2[\text{MoS}_4]$ konnte bereits in anderen Arbeiten als MoS_2 -Präkursor genutzt werden, woraus sich die Frage entwickelte, ob andere Tetrathiomolybdate mit organischem Kation ebenso für diesen Zweck eingesetzt werden können.^[155–157]

Weiterhin sollten Hexachloridomolybdate des Molybdäns mit 1-Butyl-3-methylimidazolium-Kation in verschiedenen Oxidationsstufen dargestellt werden. Insbesondere in der Oxidationsstufe +IV könnte die entsprechende Verbindung durch Reaktion mit einem Sulfid-Donor zur Darstellung von MoS_2 genutzt werden. Anschließend sollten mögliche Darstellungsmethoden von Molybdändichalkogeniden wie MoS_2 durch Reaktionen der in den zuvor vorgestellten Verbindungen bei Temperaturen bis 300 °C untersucht werden.

Im letzten Teil dieser Arbeit sollte die Darstellung von MoS_2 -Dünnschichten mittels Auftragung einer Präkursor-Lösung per *Spincoating* auf SiO_2/Si -Wafer und anschließender thermischer Zersetzung im Rahmen einer Kooperation mit EVONIK INDUSTRIES untersucht werden. In Schema 1.2 ist dieser Themenblock veranschaulicht.



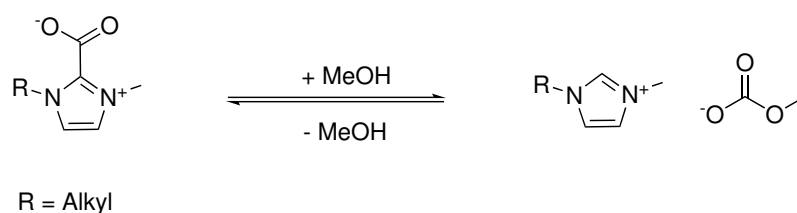
Schema 1.2: Geplante Synthesen von MoS₂ durch thermische Zersetzung von schwefelreichen Molybdänkomplexen (Kapitel 5.1), Tetrathiomolybdaten (Kapitel 5.2) sowie durch Sulfidierung von Hexachloridomolybdaten (Kapitel 5.3 - 5.4). Versuche zur Darstellung von MoS₂-Dünnschichten durch *Spincoating* und anschließender thermischer Zersetzung geeigneter MoS₂-Präkursoren (Kapitel 6).

III. Ergebnisse und Diskussion

1. Ionische Flüssigkeiten mit Dithiocarbamat Anion

1.1. Beschreibung der Methylcarbonat-Vorstufen

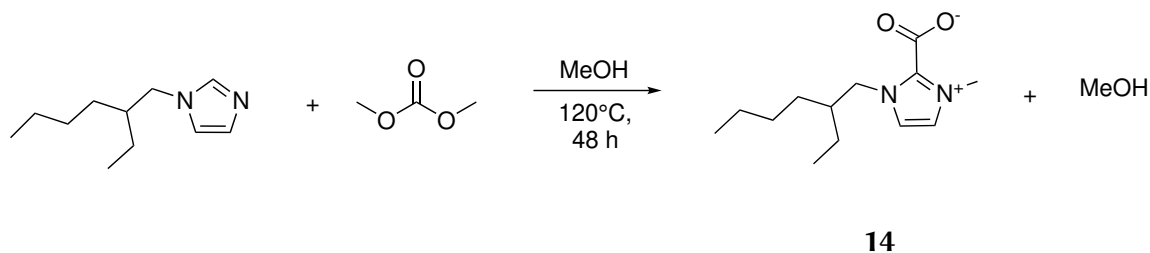
Die sogenannte Methylcarbonat-Route, bei der Dimethylcarbonat als Methylierungsmittel verwendet wird, stellt eine vielseitige Methode dar, um Vorstufen für ILs zugänglich zu machen.^[37,46] Dieses solvothermale Verfahren in Methanol bei 120 °C wurde verwendet, um die literaturbekannten Verbindungen DMPyr[OCO₂Me],^[39] BMIM-CO₂^[46,158] und PⁿBu₃Me[OCO₂Me]^[159] darzustellen und wird an dieser Stelle nicht weiter beschrieben. Bei den Imidazoliumderivaten ist weiterhin zu berücksichtigen, dass sich die Carboxylate bei Umsetzungen in protischen Lösungsmitteln wie Methanol lösen und reversibel zu Imidazolium Methylcarbonate umsetzen (Schema 1.1).^[160]



Schema 1.1: Darstellung des lösungsmittelabhängigen Gleichgewichts zwischen Imidazolium-2-carboxylaten und Imidazoliummethylcarbonaten.^[160]

Die Verbindung 1-(2-Ethylhexyl)imidazoliumcarboxylat (EHMIM-CO₂) **14** wurde aus dem literaturbekannten 1-(2-Ethylhexyl)imidazol^[161] und Dimethylcarbonat in Methanol bei 120 °C über einen Zeitraum von 48 h in einem Glas-Autoklaven erstmalig dargestellt (Schema 1.2). Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und nach Umkristallisation aus MeCN:Et₂O (1:1.5) einen farblosen Feststoff in 56%-iger Ausbeute erhalten werden.

Das Produkt EHMIM-CO₂ **14** wurde mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und elementaranalytisch untersucht. Die NMR-spektroskopischen Daten sind mit 1-(2-Ethylhexyl)imidazol^[161] vergleichbar mit zusätzlichen Signalen. Diese können der N-gebundenen Methylgruppe mit Signalen bei 3.94/39.3 ppm (¹H/¹³C) und der Carboxylatgruppe mit einem Signal im ¹³C-NMR-Spektrum bei 153.9 ppm zugeordnet werden. Die massenspektrometrische Untersuchung zeigt Signale, die dem entsprechenden Imidazolium sowie dem Imidazoliumcarboxylat zugeordnet werden können (Abbildung 1.1 (rechts)).



Schema 1.2: Darstellung von EHMIM-CO₂ **14**.

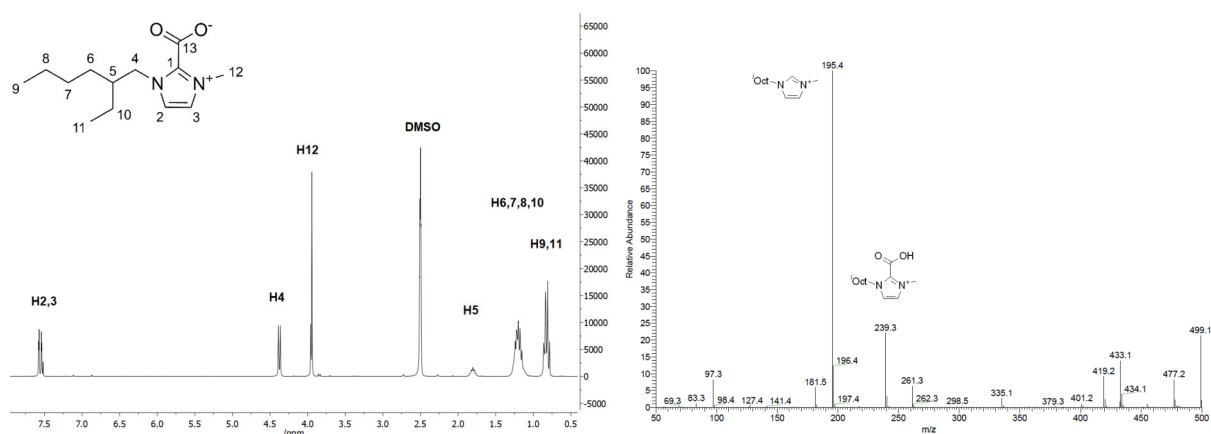


Abbildung 1.1.: Links: ¹H-NMR Spektrum von **14** in DMSO-*d*₆, Rechts: ESI(+)-Massenspektrum von **14**.

Die elementaranalytischen Ergebnisse sind mit gef. (ber.) C: 66.37 (65.52), H: 10.14 (9.30), N: 12.21 (11.75) zufriedenstellend.

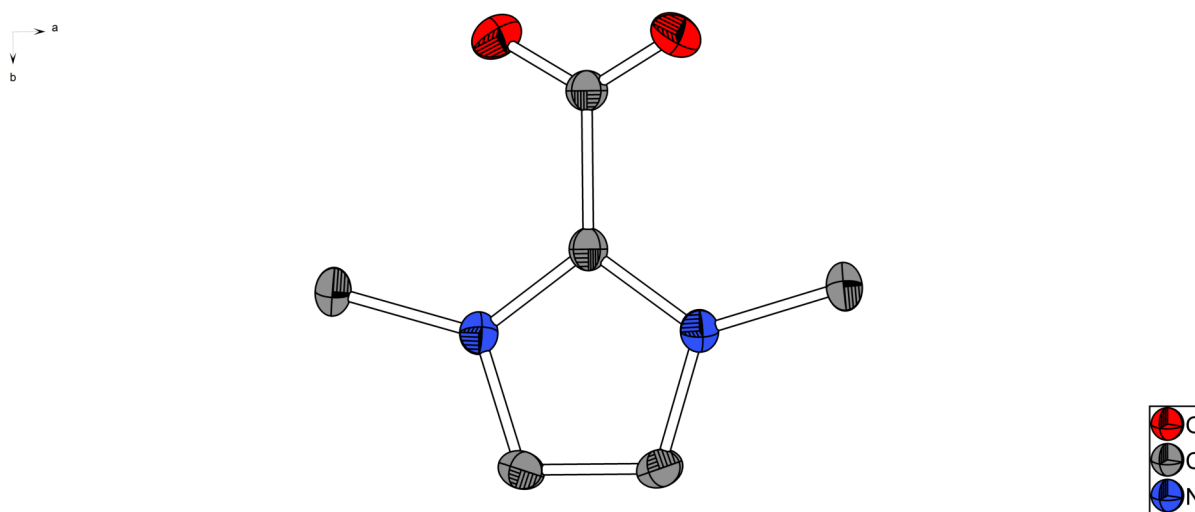
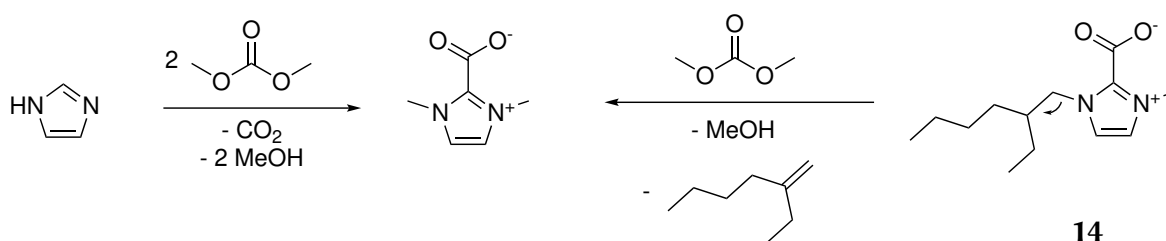


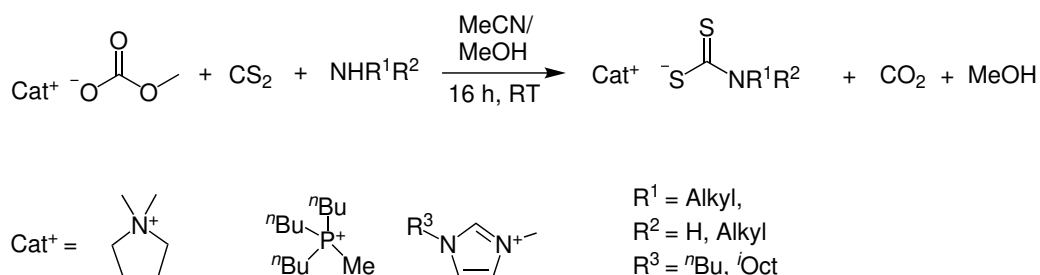
Abbildung 1.2.: Molekülstruktur von 1,3-Dimethylimidazolium-2-carboxylat (vgl. HOLBREY).^[32] Alle Kohlenstoffgebundenen Wasserstoffe sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet.

Desweiteren wurde eine Kristallstruktur von 1,3-Dimethylimidazolium-2-carboxylat erhalten, welche mit der von HOLBREY *et al.* 2002 veröffentlichten Struktur übereinstimmt und nicht weiter diskutiert wird (Abbildung 1.2).^[32] 1,3-Dimethylimidazolium-2-carboxylat könnte dabei auf geringe Reste Imidazol im Edukt oder eine mögliche Transalkylierung zurückzuführen sein (Schema 1.3). Transalkylierungen wurden bisher nur bei halogenidhaltigen ILs und der Anwesenheit von katalysatoren wie Aluminophosphate beobachtet.^[162] Aus diesem Grund ist die Bildung von 1,3-Dimethylimidazolium-2-carboxylat wahrscheinlich auf eine Verunreinigung mit Imidazol zurückzuführen. Um eine Transalkylierung zu vermeiden, wäre eine Anpassung der Reaktionszeit und -temperatur nach unten ratsam.



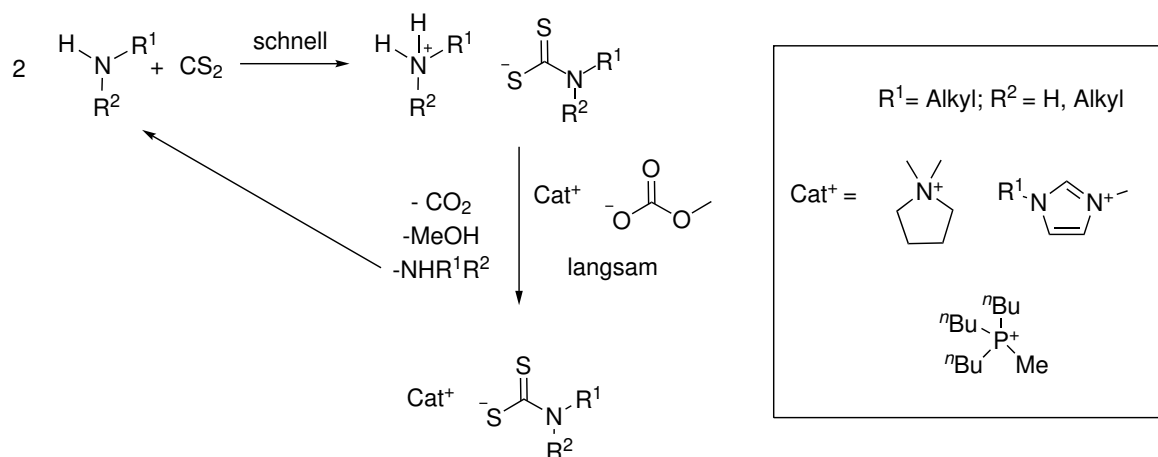
Schema 1.3: Möglichkeiten der Bildung von 1,3-Dimethylimidazolium-2-carboxylat durch Imidazolreste im Edukt (links) oder über eine Transalkylierung.

1.2. Darstellungsmethode von Dithiocarbamaten aus Methylcarbonaten



Schema 1.4: Schematische Darstellung der Synthese von Dithiocarbamat ILs.

Die Dithiocarbamate wurden durch die Reaktion der Methylcarbonate der entsprechenden Kationen bzw. Imidazoliumcarboxylate mit Kohlenstoffdisulfid und dem entsprechenden Amin in Acetonitril dargestellt. Dazu wurde das jeweilige Methylcarbonat bzw. Imidazoliumcarboxylat in Acetonitril oder Methanol gelöst ($0.5 - 0.8 \frac{\text{mmol}}{\text{ml}}$) und unter Rühren wurde erst das entsprechende Amin und anschließend Kohlenstoffdisulfid langsam zugegeben. Das frei werdende Kohlenstoffdioxid wurde über einen STUTZ-Blubberer aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Die Reaktionslösung wurde für 16 Stunden gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt.



Schema 1.5: Schematische Darstellung der Bildung von Ammoniumdithiocarbamat während der Reaktion mit anschließender Deprotonierung durch Methylcarbonat.

Da in dieser Reaktion das Amin und das Methylcarbonat als Base wirken können, liegt eine Konkurrenzreaktion vor. Aus der Reaktion von zwei Äquivalenten Amin und CS_2 bildet sich in einer schnellen Säure-Base-Reaktion ein Ammoniumdithiocarbamat. Durch eine Deprotonierung der Ammonium-Kationen durch Methylcarbonat wird das Amin wieder frei und kann erneut mit einem weiteren Äquivalent CS_2 reagieren. In einer zweiten Reaktion wird Methylcarbonat protoniert, wodurch sich die instabile Methylcarbonsäure bildet, die schnell zu MeOH und CO_2 zerfällt. Das frei werdende CO_2 wurde über den STUTZ-Blubberer abgeführt und dadurch aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Dadurch wird das Gleichgewicht zum Dithiocarbamat mit dem gewünschten Kation verschoben, sodass das thermodynamisch begünstigte Produkt erhalten wird (vgl. Schema 1.5).

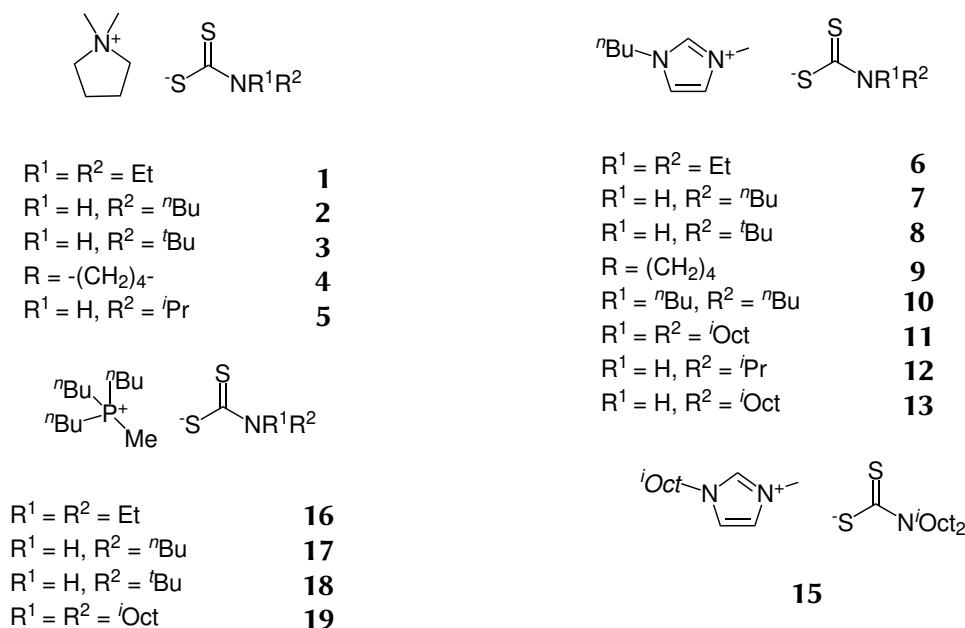


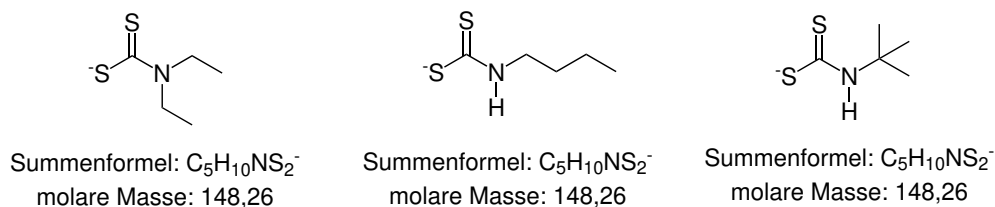
Abbildung 1.3.: Übersicht der in dieser Arbeit synthetisierten ILs mit Dithiocarbamat-Anion.

Diese Reaktion wurde mit verschiedenen primären Aminen (${}^n\text{BuNH}_2$, ${}^t\text{BuNH}_2$, ${}^i\text{PrNH}_2$, ${}^i\text{OctNH}_2$), sekundären Aminen (Et_2NH , ${}^n\text{Bu}_2\text{NH}$, Pyrrolidin (Pyr), ${}^i\text{Oct}_2\text{NH}$) und den Methylcarbonaten bzw. Carboxylaten von Dimethylpyrrolidinium (DMPyr), 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium (BMIM), 1-(2-Ethylhexyl)-3-methylimidazolium (EHMIM) und Tri-*n*-Butylmethylphosphonium ($\text{P}{}^n\text{Bu}_3\text{Me}$) durchgeführt und so die Verbindungen **1 - 13** und **15 - 19** synthetisiert (vgl. Abbildung 1.3).

Dabei sind die verwendeten Kationen und Anionen bis auf EHMIM, $[\text{S}_2\text{CNH}{}^i\text{Oct}]$ und $[\text{S}_2\text{CN}{}^i\text{Oct}_2]^-$ als entsprechende Chloride bzw. Bestandteil von ILs und die Dithiocarbamate als Alkalimetallsalze oder als Ligand in Komplex-Verbindungen bekannt.^[46,163–169]

Die Verbindungen **1 - 13** und **15 - 19** wurden jeweils mittels ${}^1\text{H}$ -, ${}^{13}\text{C}$ -, ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie, Elementaranalytik und hochauflösender ESI-Massenspektrometrie untersucht.

In den Verbindungen **1 - 3**, **6 - 8** und **16 - 18** liegen die jeweiligen Anionen - Diethyldithiocarbat, *n*-Butyldithiocarbat und, *tert*-Butyldithiocarbat - als Konstitutionsisomere vor (vgl. sch:Konstitutionsisomere). Sie haben die gleiche Summenformel und molekulare Masse unterscheiden sich jedoch in ihrem Bau.



Schema 1.6: Schematische Darstellung der unterschiedlichen konstitutionsisomeren Anionen [S₂CNEt₂], [S₂CNH^{*n*}Bu] und [S₂CNH^{*t*}Bu].

Von den Verbindungen **1 - 3**, **6 - 8** und **16 - 18** wurden thermogravimetrische Analysen angefertigt. Bei Salzen desselben Kations können Unterschiede in der thermischen Zersetzung ausschließlich dem unterschiedlichen Struktur der Anionen zugeordnet werden.

Von DMPyr[S₂CNH^{*t*}Bu] **3**, DMPyr[S₂CPyr] **4** und DMPyr[S₂CNH^{*i*}Pr] **5** konnten Einkristallstrukturanalysen durchgeführt werden.

1.3. Beschreibung der Dithiocarbat-ILs

1.3.1. NMR-spektroskopische Untersuchungen

Kationen

Signale der ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren der Kationen *n*-Butylmethylimidazolium und Tri-*n*-butylmethyl-phosphonium liegen in typischen Bereichen und stimmen mit Literaturdaten überein.^[46,163,164] Bei den NMR-Spektren der Verbindungen mit Dimethylpyrrolidinium **1 - 5** kommt es zu der Besonderheit, dass eine ¹*J*-Kopplung zwischen ¹³C und ¹⁴N sowie eine ³*J*-Kopplung zwischen ¹H und ¹⁴N beobachtet werden kann (vgl. Abbildung 1.4).

Andere potentielle Kopplungen zwischen ¹⁴N und den entsprechenden ¹H- und ¹³C-Kernen können aufgrund der zu kleinen Kopplungskonstanten (²*J*_{H,N} ≈ 0.5 Hz) nicht aufgelöst werden. Es sind ähnliche Ergebnisse von Tetra-*n*-propylammoniumbromid bekannt.^[170] In der Regel können Kopplungen zu ¹⁴N-Kernen nicht beobachtet werden, da ¹⁴N-Kerne einer schnellen Quadrupol-Relaxation unterliegen. Ausnahmen stellen ¹⁴N-Kerne dar, die eine symmetrische Umgebung aufweisen und durch eine gleichmäßige Ladungsverteilung einem Feldgradienten von Null oder nahe Null unterliegen.^[171,172]

Am einfachsten kann das Verhalten der ^{14}N -Kopplung mit dem der Deuterium-Kopplung verglichen werden, da es sich bei beiden Kernen um einen Quadrupol-Kern handelt und sich dadurch die Kopplungen ähnlich verhalten. Bei den Kopplungen zu Quadrupol-Kernen ($I = 1$) kommt es bei einer Kopplung zu einem Nachbarkern stets zu einer Intensitätsverteilung von 1:1:1 im Vergleich zu Kernen mit einer Spinquantenzahl $I = \frac{1}{2}$ (1:2:1).^[173] Das elektrische Quadrupolmoment von Deuterium-Kernen ist um eine Größenordnung kleiner als die des ^{14}N -Kerns und damit ist der Beitrag zur Relaxationsrate $\frac{1}{T_1}$ kleiner. Dadurch ist die Kopplung zu Deuterium-Kernen im Vergleich zu ^{14}N -Kernen deutlich öfter sichtbar.^[170,171] In den ^{13}C -NMR Spektren können stets ^{13}C - ^{14}N -Kopplungen (Intensitätsverteilung 1:1:1) bei den N-gebundenen Kohlenstoffatomen mit einer Kopplungskonstante von 3.1 - 4.1 Hz beobachtet werden (Abbildung 1.4 (rechts)).

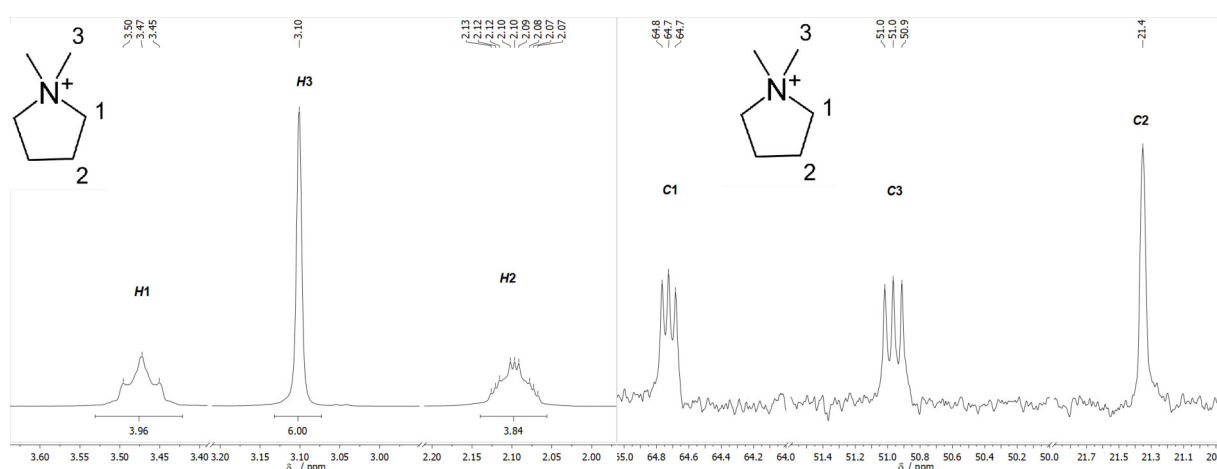


Abbildung 1.4.: Ausschnitt eines ^1H - (links) und ^{13}C -NMR-Spektrums (rechts) von DMPyr[$\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu}$] **2** mit den Peaks, die dem Dimethylpyrrolidinium zugeordnet werden können und eine ^1H - ^{14}N -Kopplung der entsprechenden Protonen bzw. eine ^{13}C - ^{14}N -Kopplung der N-gebundenen Kohlenstoffatome zeigt.

In den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **1** - **5** mit Dimethylpyrrolidinium-Kation ist eine ^1H - ^{14}N -Kopplung des Signals der dem Protonensignal der nicht N-gebundenen CH_2 -Gruppen (H_2) im Pyrrolidinium-Ring zu beobachten. Diese Signale zeigen ein Multiplett in dessen Zentrum ein Triplett mit Intensitätsverhältnis 1:1:1 und an beiden Flanken des Signals schwache Signale jeweils eines weiteren Triplets zu beobachten sind (Abbildung 1.4 (links)). Die ungewöhnliche Signalförm lässt sich auf eine $^3J_{\text{H,N}}$ und $^3J_{\text{H,H}}$ zurückführen. Da ein Austausch der Protonen des Pyrrolidiniumrings mit dem deuterierten Lösungsmittel ausgeschlossen werden kann, weisen die Ergebnisse der beschriebenen ^{13}C und ^1H -NMR-Spektren eindeutig auf eine Kopplung zu einem ^{14}N -Kern hin.

Die Kopplungskonstanten $^3J_{\text{H,N}} = 1.6 \text{ Hz}$ und $^3J_{\text{H,H}} = 7.1 \text{ Hz}$ bei $\text{DMPyr}[\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu}]$ **2** liegen in dem für solche Kopplungen typischen Bereich.^[170,171] Die beiden N-gebundenen Methylgruppen (*H3*) und die N-gebundenen CH_2 -Gruppen (*H1*) im Pyrrolidinium-Ring zeigen keine ^1H - ^{14}N -Kopplung, sondern ein Singulett bzw. Triplett. Das Signal *H1* spaltet aufgrund von $^3J_{\text{H,H}}$ zu der benachbarten CH_2 -Gruppe des Pyrrolidiniumrings mit 6.8 Hz auf und liegt in dem für solche Kopplungen typischen Bereich.^[170,171]

Dithiocarbat-Anionen

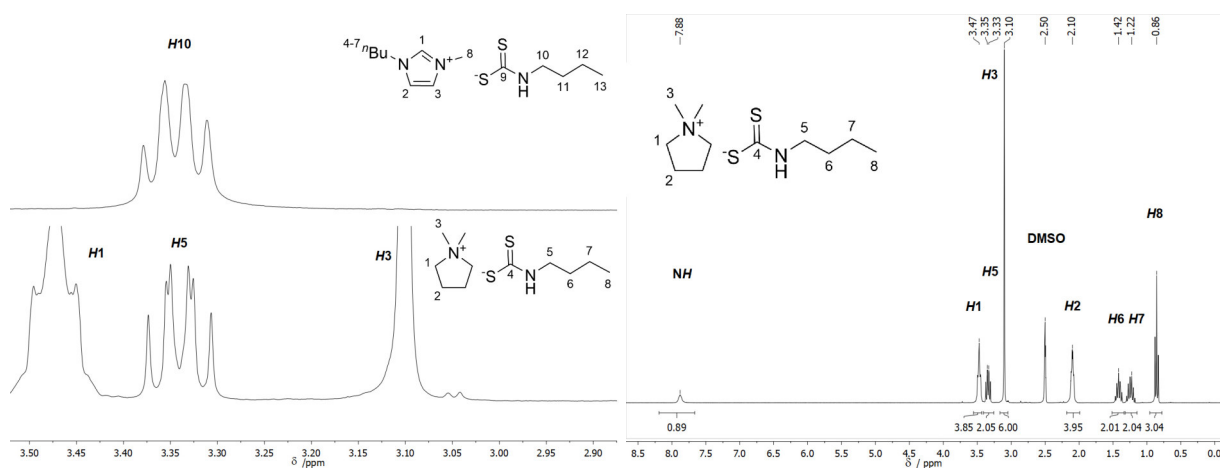


Abbildung 1.5.: Darstellung des ^1H -NMR-Signals der N-gebundenen CH_2 -Gruppe von $\text{DMPyr}[\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu}]$ **2** und $\text{BMIM}[\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu}]$ **7** DMSO-d_6 (links), Darstellung des ^1H -NMR-Spektrums von $\text{DMPyr}[\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu}]$ **2** in DMSO-d_6 (rechts).

Die Signale der Alkylgruppen der Dithiocarbatgruppen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren liegen in den für sie typischen Bereichen und stimmen mit literaturbekannten Alkalimetall-/Ammonium-Dithiocarbamaten überein.^[165–169]

Die Signale der N-gebundenen Protonen in den ^1H -NMR-Spektren der entsprechenden Verbindungen liegen im Bereich von 7.3 - 7.9 ppm und sind damit vergleichbar mit denen in der Literatur beschriebenen Dithiocarbamatsalzen primärer Amine.^[166,168] Das Signal des N-gebundenen Protons der Verbindung $\text{BMIM}[\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr}]$ **12** bei ca. 7.35 ppm wird von den Signalen der CH -Gruppen des Imidazolium-Kations überlagert. Eine Kopplung der CH_x -Gruppe zur benachbarten NH -Gruppe konnte bisher in Dithiocarbamatsalzen noch nicht beobachtet werden. Dies kann damit begründet werden, dass auch in dieser Arbeit oft keine klare Aufspaltung zu erkennen war. Die chemischen Verschiebungen der beschriebenen Signale sind in Tabelle 1.1 zusammengefasst.

Tabelle 1.1.: Chemische Verschiebung (δ / ppm) der NH-Funktion sowie der benachbarten CH_x -Gruppe in ^1H -NMR-Spektren und die entsprechende Kopplungskonstante des CH_x -Signals

Verbindung	δ / ppm (NH)	δ / ppm (NHCH _x)	Signal- muster	$^3J_{\text{H,H}}$ / Hz (NHCH _x)
DMPyr[S ₂ CNH ⁿ Bu] 2	7.88	3.34	dt	5.7
DMPyr[S ₂ CNH ^t Bu] 3	7.40	-	-	-
DMPyr[S ₂ CNH ⁱ Pr] 5	7.34	4.49	dsept	8.4
BMIM[S ₂ CNH ⁿ Bu] 7	7.93	3.35	m	-
BMIM[S ₂ CNH ^t Bu] 8	7.52	-	-	-
BMIM[S ₂ CNH ⁱ Pr] 12	7.35	4.50	dsept	8.5
P ⁿ Bu ₃ Me[S ₂ CNH ⁿ Bu] 17	7.43	3.46	m	-
P ⁿ Bu ₃ Me[S ₂ CNH ^t Bu] 18	7.45	-	-	-

Die Aufspaltung des Signals der N-gebundenen CH_x -Gruppe bei den Verbindungen BMIM[S₂CNHⁿBu] **7** und PⁿBuMe[S₂CNHⁿBu] **17** könnte beispielsweise auch als verbreiteres Quartett aufgefasst werden, welches sich durch $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplung zur benachbarten NH- und CH_2 -Gruppe bildet (vgl. Abbildung 1.5). Wenn sich die Kopplungskonstante kaum unterscheidet, bildet sich so ein Quartett. Im ^1H -NMR-Spektrum von DMPyr[S₂CNHⁿBu] **2** konnte die NH- CH_2 -Kopplung als Dublett vom Triplet mit $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz (CHCH) und $^3J_{\text{H,H}} = 5.7$ Hz (CHNH) aufgelöst werden. Die Auflösung des N-gebundenen Protons und die $^3J_{\text{H,H}}$ (CHNH) ist an den Protonenaustausch gekoppelt. DMSO ist bekannt dafür, dass es den Protonenaustausch von OH-Gruppen derart unterdrücken kann, dass eine Kopplung der CHOH-Funktion und die OH-Funktion in ausreichender Weise detektiert werden kann.^[173,174] Dies trifft auch auf die hier vorgestellten N-Monoalkyldithiocarbamate zu.

Die $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungen der CHNH-Gruppe haben Kopplungskonstanten zwischen 5.7 Hz bei DMPyr[S₂CNHⁿBu] **2** und 8.4 Hz bei DMPyr[S₂CNHⁱPr] **5** und BMIM[S₂CNHⁱPr] **12**. Die etwas größere Kopplungskonstante von ca. 2.7 Hz bei den Verbindungen mit dem [S₂CNHⁱPr]-Anion im Vergleich zu den Verbindungen mit anderen Dithiocarbamat-Anionen könnte mit dem Diederwinkel zusammenhängen.

Dieser Effekt ist bei $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungen von CHCH-Gruppen bekannt und hat einen Einfluss auf die Kopplungskonstante hat.^[173,174] Das Signal des quartären Dithiokohlenstoffs liegt im Bereich von 210-217 ppm und damit im typischen Bereich für Alkalimetall- oder quartäre Ammoniumdithiocarbamate.^[168,175]

In den NMR-Spektren ist die Unterscheidung von N-Monoalkyldithiocarbamaten und N,N-Dialkyldithiocarbamaten nicht grundsätzlich möglich.

1.3.2. Elementaranalytische Untersuchungen

Die Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen für C,H und N sind in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Die ermittelten Werte für den Schwefel-Gehalt der Proben im Vergleich zu den berechneten Werten weichen um bis zu 3 % ab. Dieser einheitliche Trend könnte teilweise auf die hohen Schwefelgehalte, die bis zu 25 % der molekularen Masse der entsprechenden Verbindungen haben, zurückgeführt werden. Dadurch sind die ermittelten Schwefel-Gehalte oftmals oberhalb der für die Kalibration verwendeten Standard-Substanzen und somit ungenau.

Die Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen sind in Tabelle 1.2 zusammengefasst.

Tabelle 1.2.: Vergleich der Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen aller synthetisierter Dithiocarbamat ILs mit den berechneten Werten der entsprechenden Zusammensetzung sowie der Information ob die ermittelten Werte innerhalb der Kalibration lagen (So: Schwefelwert oberhalb der Kalibration, Ho: Wasserstoffwert oberhalb der Kalibration, No: stickstoffwert oberhalb der Kalibration).

Verbindung	gefundene (berechnete) Gehalte / %				Kal.
	C	H	N	S	
DMPyr[S ₂ CNEt ₂] 1	52.91 (53.18)	9.75 (9.74)	11.21 (11.28)	25.50 (25.81)	So
DMPyr[S ₂ CNH ⁿ Bu] 2	52.90 (53.18)	9.75 (9.74)	11.27 (11.28)	26.33 (25.81)	So
DMPyr[S ₂ CNH ^t Bu] 3	53.03 (53.18)	9.59 (9.74)	11.53 (11.28)	25.56 (25.81)	-
DMPyr[S ₂ CPyr] 4	54.03 (53.61)	9.33 (9.00)	11.47 (11.37)	25.68 (26.02)	Ho, So
DMPyr[S ₂ CNH ⁱ Pr] 5	50.97 (51.24)	9.64 (9.46)	11.57 (11.95)	25.54 (27.35)	-
BMIM[S ₂ CNEt ₂] 6	54.33 (54.31)	8.44 (8.77)	14.72 (14.62)	20.87 (22.30)	-
BMIM[S ₂ CNH ⁿ Bu] 7	54.43 (54.31)	8.55 (8.77)	15.21 (14.62)	21.74 (22.30)	So
BMIM[S ₂ CNH ^t Bu] 8	53.95 (54.31)	8.56 (8.77)	15.06 (14.62)	21.87 (22.30)	Ho, No, So
BMIM[S ₂ CPyr] 9	54.85 (54.70)	8.47 (8.12)	14.87 (14.72)	21.65 (22.46)	So
BMIM[S ₂ CN ⁿ Bu ₂] 10	59.51 (59.43)	9.22 (9.68)	12.31 (12.23)	17.10 (18.66)	-
BMIM[S ₂ CNH ⁱ Oct] 13	58.5 (59.43)	9.79 (9.68)	12.35 (12.23)	15.78 (18.66)	Ho
EHMIM[S ₂ CN ⁱ Oct ₂] 15	68.73 (68.04)	10.88 (11.22)	8.69 (8.21)	10.46 (12.53)	-
P ⁿ Bu ₃ Me[S ₂ CNEt ₂] 16	58.94 (59.13)	10.82 (11.03)	3.86 (3.83)	15.15 (17.54)	-
P ⁿ Bu ₃ Me[S ₂ CNH ⁿ Bu] 17	59.05 (59.13)	10.70 (11.03)	4.68 (3.83)	16.61 (17.54)	-
P ⁿ Bu ₃ Me[S ₂ CNH ^t Bu] 18	59.54 (59.13)	10.74 (11.03)	3.37 (3.83)	16.21 (17.54)	-

1.3.3. Massenspektrometrische Untersuchungen

Die ESI-Massenspektren in Methanol der hier vorgestellten Verbindungen lieferten jeweils die exakten Massen der jeweiligen Kationen im positiven und der Anionen im negativen Messmodus. Teilweise konnten sogar Addukte aus zwei Kationen und einem Anion bzw. einem Kation und zwei Anionen beobachtet werden (vgl. Abbildung 1.6). Desweiteren wurde oft die Masse eines entsprechenden Anions und eines zusätzlichen Schwefelatoms, beobachtet. Dieses Verhalten ist auf die gute Löslichkeit von Schwefel in den ILs zurückzuführen und weist auf einen nukleophilen Abbaumechanismus von S_8 zu $[R_2NC(S)S_2^-]$ hin. Als Beispiel sind in folgender Abbildung 1.6 die ESI-MS-Spektren von BMIM $[S_2CNH^iPr]$ **12** gezeigt.

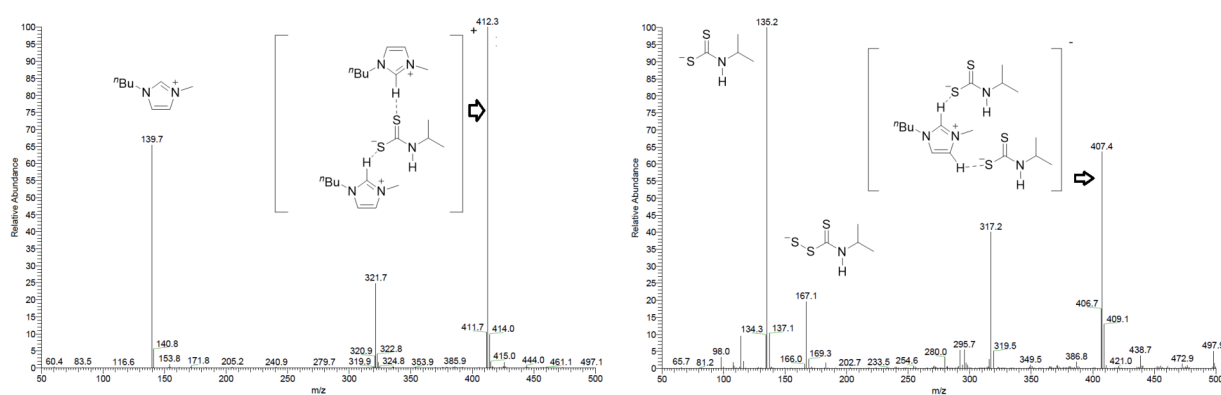


Abbildung 1.6.: ESI(+)- (links) und ESI(-)-Massenspektren (rechts) von BMIM $[S_2CNH^iPr]$ **12** mit den Zuordnungen entsprechender Ionen bzw. Addukten.

1.3.4. IR-spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Schwingungsspektren sind aufgrund der Vielzahl an Atomen und funktionellen Gruppen relativ komplex, jedoch konnten durch Vergleich mit Literaturdaten bestimmte Schwingungen einzelnen Bindungen zugeordnet werden. Dabei sind besonders die sogenannten *thioureide*-Banden, die von mehreren Arbeitsgruppen ausgiebig anhand von Metaldithiocarbamatkomplexen sowie Dithiocarbamatestern untersucht wurden, von Bedeutung.^[80,176,177] Nach BONATI *et al.* ist insbesondere die C-N-Streckschwingung bei ca. 1500 cm^{-1} entscheidend, die einen partiellen Doppelbindungscharakter aufweisen kann und so Hinweise auf die Bindungsform des Dithiocarbamats gibt.^[80,176,177] So wurde in Komplexen, die monodentate Bindungen aufweisen, eine Aufspaltung der Bande beobachtet, während chelatisierende Dithiocarbamat-Komplexe lediglich eine Bande aufweisen. Dies wird darauf zurückgeführt, dass im Fall der monodentaten Bindungsform die Schwingung in eine C=S-Schwingung und eine C-N-Schwingung aufspaltet.^[80] Diese Analyse der betreffenden Schwingung kann jedoch nicht ohne weiteres auf die C-N-Bindung übertragen werden, da bei $1430\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$ auch CH-Deformationsschwingungen zu finden sind^[173,174] und die Bande insofern nicht lediglich der C-N-Bindung zugeordnet werden kann.

Vielmehr überlagern diese Banden teilweise in einem Signal und können deswegen nicht getrennt werden. Es wurden bereits IR-Banden im Bereich von $850\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ der C-S-Bindung zugeordnet,^[178] diese liegen in Dithiocarbamaten jedoch meist bei ca. 1050 cm^{-1} .^[80,178] Da die meisten Banden zwischen $1400\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ und damit im sogenannten *Fingerprint*-Bereich zu beobachten sind, in dem auch Absorptionsbanden liegen, die das Molekül teilweise oder als ganzes erfassen, ist eine genaue Zuordnung schwierig.^[173,174]

Kationen

Die IR-Spektren der Verbindungen mit gleichen Anionen zeigen signifikante Gemeinsamkeiten. Daher kann darauf geschlossen werden, dass die Bandenlage in den IR-Spektren hauptsächlich von den Anionen bestimmt werden. Nichtsdestotrotz können wenige Banden eindeutig den Kationen zugeordnet werden, welche im Folgenden kurz beleuchtet werden. Da alle Kationen Alkylgruppen besitzen, sind bei allen CH-Valenzschwingungen im Bereich von $2850\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ und CH_x -Deformationsschwingungen im Bereich von $1430\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$ vorzufinden. Insofern sind diese Banden unspezifisch bezüglich des jeweiligen Kations. Desweiteren kann dem BMIM-Kation eine Schwingung bei 1560 cm^{-1} zugeordnet werden, was einer C-N-Bindung mit partiellem Doppelbindungscharakter entspricht. Diese liegt zwischen einer Einfachbindung ($\nu(\text{C} - \text{N}) = 1250\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$) und Doppelbindung ($\nu(\text{C} = \text{N}) = 1640\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$)^[177] und ist bereits in entsprechenden N,N-Dialkylimidazolium-Verbindungen identifiziert worden.^[179]

Dithiocarbat-Anionen

Im Folgenden werden die Banden von hohen nach niedrigen Wellenzahlen den entsprechenden Bindungen soweit möglich zugeordnet und diskutiert (Tabelle 1.3).

N-H-Streckschwingung

Die Streckschwingung der N-H-Funktion im Bereich $3000\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ ist das deutlichste Unterscheidungsmerkmal beim Vergleich der IR-Spektren von Dithiocarbamaten primärer und sekundärer Amine. Es taucht in allen Spektren von N-Monoalkyldithiocarbamaten bei ca. 3175 cm^{-1} als sehr breite Bande auf und ist dementsprechend in den IR-Spektren von N,N-Dialkyldithiocarbamaten nicht zu beobachten (vgl. Abbildung 1.7).

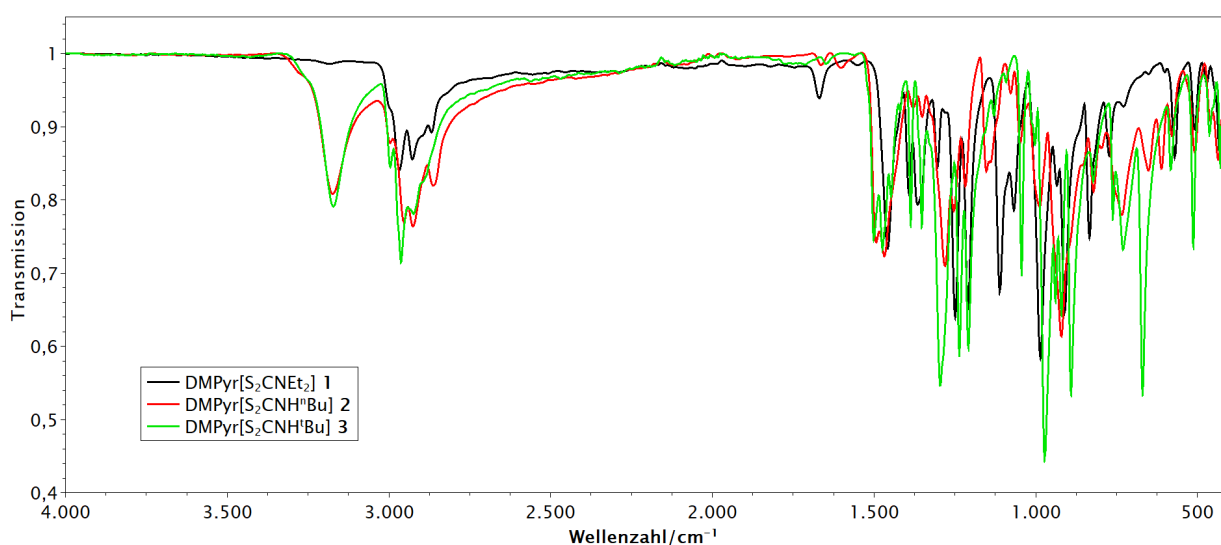


Abbildung 1.7.: IR-Spektren von DMPyr[S₂CNEt₂] **1** (schwarz), DMPyr[S₂CNHⁱBu] **2** (rot) und DMPyr[S₂CNH^tBu] **3** (grün) im Vergleich.

C-H-Streckschwingungen

C-H-Streckschwingungen sind in allen Spektren zu finden, wobei die Intensitäten auf die Häufigkeit der entsprechenden Gruppe hinweisen. So sind beispielsweise die Banden im Bereich $2850\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ bei EHMIM[S₂CNⁱOct₂] **15** in Relation zu DMPyr[S₂CNEt₂] **1** sehr viel intensiver.

C=O-Bindung/Methylcarbonat-Gruppe

Die Schwingung bei 1630 cm^{-1} könnte theoretisch einer Vielzahl von Bindungen wie zum Beispiel einer C=N-Doppelbindung zugeordnet werden,^[180] ist jedoch in diesem Fall vielmehr eine Bande des Methylcarbonats des Eduktes und somit ein Hinweis auf nicht vollständigen Umsatz. Der Vergleich der IR-Spektren einer umkristallisierten und einer nicht umkristallisierten Probe von DMPyr[S₂CNH^tBu] **3** verdeutlicht durch das Fehlen der Bande bei 1669 cm^{-1} bei der umkristallisierten Probe, dass es sich um Reste des Edukts handeln muss (Abbildung 1.8). Die C=O-Valenzschwingung typischer Methylcarbonate liegt in diesem Bereich.^[181] Da die C=O-Bande des Methylcarbonats eine sehr starke Absorption zeigt, kann dieses Phänomen durch geringste Mengen des Edukts hervorgerufen werden. Diese Verunreinigung konnte leider bis im Fall der DMPyr-Derivate der ILs nicht vollständig entfernt werden, da eine Umkristallisation nicht möglich war. Jedoch konnte über NMR-spektroskopische Untersuchungen kein Nachweis für Methylcarbonat-Rückstände gefunden werden. Weiterhin sind auch die elementaranalytischen Ergebnisse in so guter Übereinstimmung mit den entsprechend berechneten Werten, dass Methylcarbonat-Rückstände einen zu vernachlässigenden Anteil der ILs einnehmen.

Vielmehr zeigt dies erneut, dass IR-Spektroskopie sehr empfindlich auf Spuren von Carbonylfunktionen wie Methylcarbonat sind.

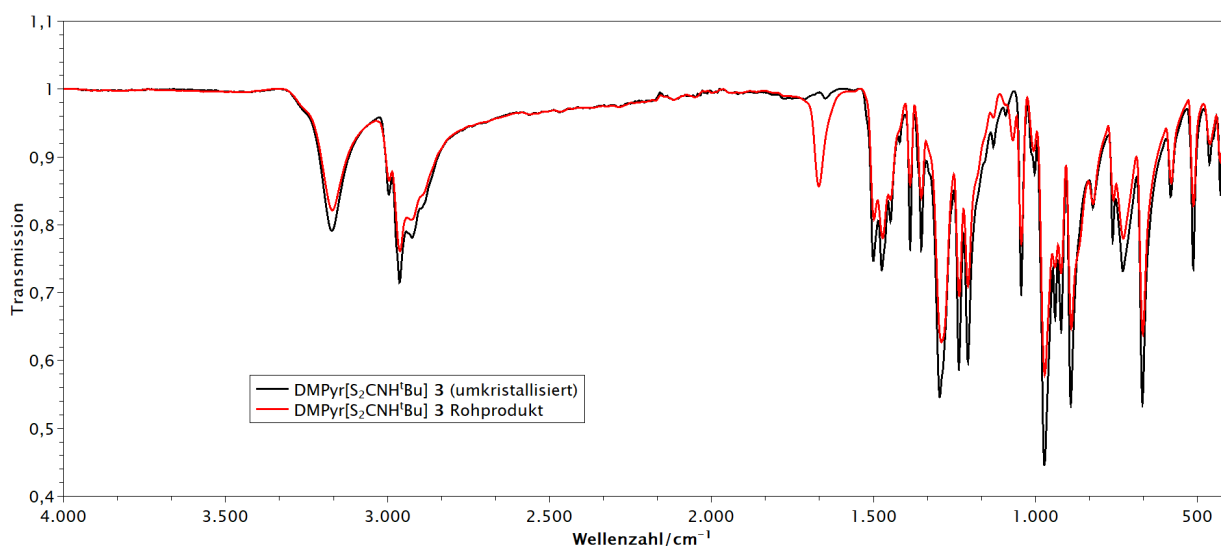


Abbildung 1.8.: Vergleich der IR-Spektren des umkristallisierten DMPyr[S₂CNH^tBu] 3 und des entsprechenden Rohprodukts.

Thioureide-Bande/CH₂-Deformationsschwingung

Die Banden zwischen 1430-1500 cm^{-1} werden in der Literatur oft einer C-N-Bindung mit Doppelbindungscharakter zugeordnet und werden bei den untersuchten Verbindungen nicht vom jeweiligen Kation beeinflusst. Bei den Dialkyldithiocarbamaten ist jeweils eine Bande bei 1457 cm^{-1} ([S₂CNEt₂] (1, 6, 16), [S₂CNⁱOct₂] (11, 15, 19) und [S₂CPyr](4, 9)) zu beobachten, während diese bei den Monoalkyldithiocarbamaten primärer Amine in zwei Banden bei ca. 1498 und 1462 cm^{-1} ([S₂CNH^tBu] (3, 8, 18)) bzw. 1494 und 1459 cm^{-1} ([S₂CNHⁿBu] (2, 7, 17)), 1498 und 1456 cm^{-1} ([S₂CNHⁱPr] (5, 12)), 1503 und 1459 cm^{-1} ([S₂CNHⁱOct] (13)) aufspalten. Dies lässt sich auf die unterschiedliche Symmetrie der C-NR₂ bzw. C-NHR-Gruppe erklären. Die Lage und Größe der Aufspaltung ist abhängig vom Dithiocarbamatrest zurückgeführt werden, bewegt sich aber in einem ähnlichen Rahmen.

Dies ist jedoch nicht die einzige Interpretationsmöglichkeit. Auch die CH_x-Deformationsschwingungen befinden sich im Bereich zwischen 1430-1470 cm^{-1} . Im Fall der N,N-Dialkyldithiocarbamate fallen die Signale der C-N-Schwingung und der CH_x zusammen und die Aufspaltung der Signale bei den N-Monoalkyldithiocarbamaten stellt eine Verschiebung der C-N-Bindung zu höheren Wellenzahlen dar, wohingegen die CH₂-Deformationsschwingung bei ca. 1460 cm^{-1} verbleibt.

C-S-Bande

Für die C-S-Valenzschwingung kann bei den Verbindungen mit einem $[\text{S}_2\text{CNEt}_2]^-$ -Anion (**1**, **6**, **16**) bei ca. 985 cm^{-1} , mit $[\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu}]$ (**2**, **7**, **17**) bei 923 cm^{-1} und mit $[\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu}]$ (**3**, **8**, **18**) bei ca. 970 cm^{-1} jeweils eine starke Bande beobachtet werden. Die Lage dieser Banden scheint aufgrund des geringen Unterschieds der Bandenlage der Verbindungen mit $[\text{S}_2\text{CNEt}_2]^-$ (**1**, **6**, **16**) und $[\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu}]$ -Anion (**3**, **8**, **18**) im Vergleich zu Verbindungen mit $[\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu}]$ -Anion (**2**, **7**, **17**) nicht signifikant davon abzuhängen, ob das Stickstoffatom einfach oder zweifach substituiert ist, sondern vielmehr, wie groß der elektronische +I-Effekt der Alkylgruppe ist. So ist der zweifache +I-Effekt der Ethylgruppen etwas stärker als der einfache Effekt der *tert*-Butylgruppe und dieser wiederum stärker als der +I-Effekt der *n*-Butylgruppe. Durch diesen Effekt wird die C-S-Bindung gestärkt und die entsprechenden Bande ist bei höheren Wellenzahlen zu finden.

Tabelle 1.3.: IR-Banden ausgewählter Verbindungen und Zuordnung zu einem bestimmten Bereich der einer Bindung zugeordnet werden kann.

PBu ₃ Me [S ₂ CNEt ₂]	DMPyr [S ₂ CPyr]	EHMIM [S ₂ CNiOct ₂]	DMPyr [S ₂ CNH ^t Bu]	BMIM [S ₂ CNH ⁿ Bu]	BMIM [S ₂ CNH ⁱ Oct]	Zuordnung
16	4	15	3	7	13	
			3170 m	3136 w	3164 w	$\nu(\text{N-H})$
2958 m	2964 m	2956 s	2995 m	3053 m	3041 m	
2928 m	2860 m	2924 vs	2961 m	2955 s	2955 vs	} $\nu(\text{C-H})$
2867 m		2858 s	2923 m	2928 s	2928 vs	
				2865 m	2858 m	
1630 w		1669 w		1666 w	1667 w	$\nu(\text{C=O})$
					1636 w	
					1592 w	
		1564 m		1563 m	1560 m	$\nu(\text{C-N}_{\text{Im}})$
		1505 w	1499 m	1495 m	1504 s	
1457 s	1470 m	1458 s	1473 m	1460 s	1459 s	} $\nu(\text{C-N})$ $\delta(\text{C-H})$
	1443 w		1446 m			
			1418 w			
1387 m		1377 m	1386 m	1375 w	1377 m	} C-H _{Torsion}
1366 m	1351 s	1352 w	1351 m		1305 s	
1304 m	1324 m	1285 w	1294 s	1280 s	1282 s	
			1235 s		1263 s	
1246 s	1240 m	1216 s	1207 s	1219 m	1223 w	
1212 s	1212 m	1179 m			1206 m	
1109 s	1180 w	1113 s	1128 m	1161 s	1160 vs	} $\nu(\text{C-S})$
1069 m	1161 w		1043 w	1026 w	1140 w	
	1108 w		1001 w	989 w	1083 w	
988 vs	1002 s	972 w	971 vs	924 vs	962 vs	
936 m	941 vs		938 m		948 vs	
909 s	914 m	903 w	919 m			
			890 s		878 m	
834 m				852 w	847 m	
				822 w		
816 m	821 m	812 w	822 w			
773 m		764 m	760 w		764 s	
753 m		729 m	729 m	738 m	751 s	C-H _{Nick}
716 m	701 m					
		662 w	669 s	651 m	651 m	
		624 m		618 s	625 m	
570 w	584 w	561 w	582 w	530 w	612 m	
507 w	445 m	484 w	512 m	506 w	546 w	
468 w	426 s	419 w	462 w	454 w		
430 w						

1.3.5. Thermogravimetrische Untersuchungen

Die Verbindungen **1** - **3**, **6** - **8** und **16** - **18** wurden thermogravimetrisch mit einer Heizrate von $10 \frac{K}{min}$ untersucht. Die thermogravimetrischen Analysen zeigen, dass alle im Rahmen dieser Arbeit thermogravimetrisch untersuchten ILs bis mind. 135 °C thermisch stabil sind. Die Verbindungen zersetzen sich jeweils ohne Rückstand. Die Zersetzungstemperaturen werden als Temperatur, bei der 3% der Masse abgebaut ist, angegeben. Die thermogravimetrisch untersuchten Verbindungen mit gleichem Kation haben identische molare Massen, da die Anionen als Konstitutionsisomere vorliegen, wodurch ein Einfluss von Masseneffekten auf die thermischen Eigenschaften ausgeschlossen werden kann.

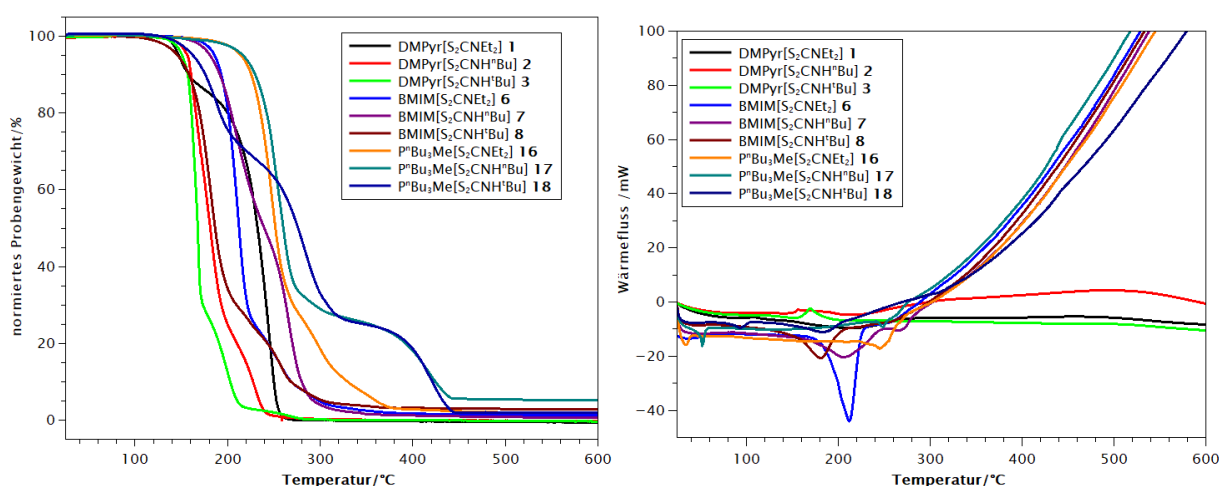


Abbildung 1.9.: TGA- (links) und SDTA-Kurven (rechts) der Verbindungen **1** - **3**, **6** - **8** und **16** - **18**.

Bei dem Vergleich der thermischen Stabilitäten in Bezug auf die Kationen und Anionen können im Allgemeinen zwei Trends beobachtet werden.

Wie aus der Literatur bekannt, sind Imidazolium- und Phosphonium-Kationen bei gleichem Anion in der Regel etwas stabiler als entsprechende Verbindungen mit quartärem Ammonium Kation wie Dimethylpyrrolidinium.^[182,183] Dieser Trend ist auch anhand der untersuchten Verbindungen im Rahmen dieser Arbeit ersichtlich. Bei gleichem Kation führt das Anion $[S_2CNH^tBu]$ im Vergleich zu den Anionen $[S_2CNEt_2]$ und $[S_2CNH^nBu]$ zu einer geringeren Zersetzungstemperatur. Bei den Verbindungen mit monoalkylierten Dithiocarbamaten weisen die Verbindungen mit $[S_2CNH^nBu]$ im Vergleich zu $[S_2CNH^tBu]$ eine höhere thermische Stabilität auf. Dies könnte auf andere Zersetzungswege durch die tBu -Gruppe zurückzuführen sein. DMPyr $[S_2CNEt_2]$ **1** hat mit einem 3%-Abbau von 143 °C und einer maximalen Abbaugeschwindigkeit bei 245 °C eine deutlich höhere Zersetzungstemperatur als DMPyr $[S_2CNH^tBu]$ **2** (3%-Abbau: 151 °C, T_{MA} : 174 °C) und DMPyr $[S_2CNH^nBu]$ **3** (3%-Abbau: 146 °C, T_{MA} : 167 °C) (vgl. Abbildung 1.9 und Tabelle 1.4). BMIM $[S_2CNEt_2]$ **6** hat mit einem 3%-Abbau von 180 °C und einer maximalen Abbaugeschwindigkeit bei 211 °C eine leicht geringere Zersetzungstemperatur wie BMIM $[S_2CNH^nBu]$ **7** (3%-Abbau: 174 °C, T_{MA} : 266 °C).

Jedoch weist BMIM[S₂CNH^tBu] **8** (3%-Abbau: 137 °C, T_{MA}:183 °C) eine deutlich geringere Zersetzungstemperatur wie die vergleichbaren Verbindungen BMIM[S₂CNEt₂] **6** und BMIM[S₂CNHⁿBu] **7** auf (vgl. Abbildung 1.9 und Tabelle 1.4). Ähnliches thermisches Verhalten ist bei den Verbindungen mit PⁿBu₃Me-Kation zu beobachten. PⁿBu₃Me[S₂CNEt₂] **16** (3%-Abbau: 204 °C, T_{MA}:246 °C) und PⁿBu₃Me[S₂CNHⁿBu] **17** (3%-Abbau: 205 °C, T_{MA}:255/417 °C) weisen ein sehr ähnliches thermisches Verhalten auf, wohingegen PⁿBu₃Me[S₂CNH^tBu] **18** mit einem 3%-Abbau bei 154 °C und einer maximalen Abbaugeschwindigkeit bei 184 °C bzw. 284 °C eine deutlich geringere Zersetzungstemperatur aufweist (vgl. Abbildung 1.9 und Tabelle 1.4). Folglich kann von einem deutlichen Effekt durch die Alkylreste der monoalkylierten Dithiocarbamate ausgegangen werden. Ein direkter Effekt durch die NH-Funktion ist lediglich bei den Verbindungen mit DMPyr-Kation zu beobachten, da sich die Verbindungen mit BMIM- sowie PⁿBu₃Me-Kation mit [S₂CNEt₂]- und [S₂CNHⁿBu]-Anion sehr ähnlich verhalten (vgl. Abbildung 1.9 und Tabelle 1.4). Die thermische Zersetzung verläuft bei einer Vielzahl der Verbindungen einstufig. Jedoch zeigen die Verbindungen PⁿBu₃Me[S₂CNHⁿBu] **17** und PⁿBu₃Me[S₂CNH^tBu] **18**, welche zwischen 325 und 380 °C ein Plateau zeigen. Dieses Plateau konnte jedoch nicht interpretiert werden.

Tabelle 1.4.: Ergebnisse der TGA und SDTA mit 3%-Abbau, max. Abbaugeschwindigkeit T_{MA}, Gesamtmasseabbau M_{ges}, T_{M(Onset)} und T_{D(Onset)} von **1, 2, 3, 6, 7, 8, 16, 17** und **18**.

	3%-Abbau	T _{MA}	M _{ges}	T _{M(Onset)}	T _{D(Onset)}
	°C	°C	%	°C	°C
DMPyr[S ₂ CNEt ₂] 1	143	245	100	102	155
DMPyr[S ₂ CNH ⁿ Bu] 2	151	174	100	-	142
DMPyr[S ₂ CNH ^t Bu] 3	146	167	100	-	154
BMIM[S ₂ CNEt ₂] 6	180	211	99	-	176
BMIM[S ₂ CNH ⁿ Bu] 7	174	266	99	-	167
BMIM[S ₂ CNH ^t Bu] 8	137	183	97	-	148
P ⁿ Bu ₃ Me[S ₂ CNEt ₂] 16	204	246	98	29	226
P ⁿ Bu ₃ Me[S ₂ CNH ⁿ Bu] 17	205	255/417	95	50	242
P ⁿ Bu ₃ Me[S ₂ CNH ^t Bu] 18	154	184/284	98	85	154

DMPyr[S₂CNEt₂] **1** schmilzt bei 102 °C und ist daher definitionsgemäß keine IL. Die Dimethylpyrroliniummonoalkyldithiocarbamate schmelzen nicht unzersetzt und sind daher auch korrekterweise keine ionischen Flüssigkeiten. Dies könnte jedoch durch ein alternatives Kations behoben werden, da Dimethylpyrrolidinium im Allgemeinen ein symmetrisches, zu hoch schmelzenden, kristallinen Verbindungen führendes Kation ist und durch Austausch mit beispielsweise *n*-Butylmethylpyrrolidinium schmelzbare Verbindungen erhalten werden sollten.^[182,183] Die *n*-Butylmethylimidazoliumsalze liegen bei Raumtemperatur schon als viskose Flüssigkeiten vor und deren exakte Schmelzpunkte wurden nicht weiter bestimmt. Die Tri-*n*-butylmethylphosphoniumsalze sind bei Raumtemperatur fest und zeigen in den Daten der SDTA bei 29 °C (PⁿBu₃Me[S₂CNEt₂] **16**), 50 °C (PⁿBu₃Me[S₂CNHⁿBu] **17**) und 85 °C (PⁿBu₃Me[S₂CNH^tBu] **18**) ein endothermes Signal, was sich als Schmelzpunkt interpretieren lässt.

Diese wurden durch optische Kontrollexperimente bestätigt. Die Sterik der Alkylseitenkette des Anions scheint einen großen Einfluss auf die Schmelztemperatur zu haben. Ob und welchen Einfluss die NH-Funktion des Anions auf die Schmelztemperatur hat, bleibt aufgrund der wenigen schmelzbaren ILs offen.

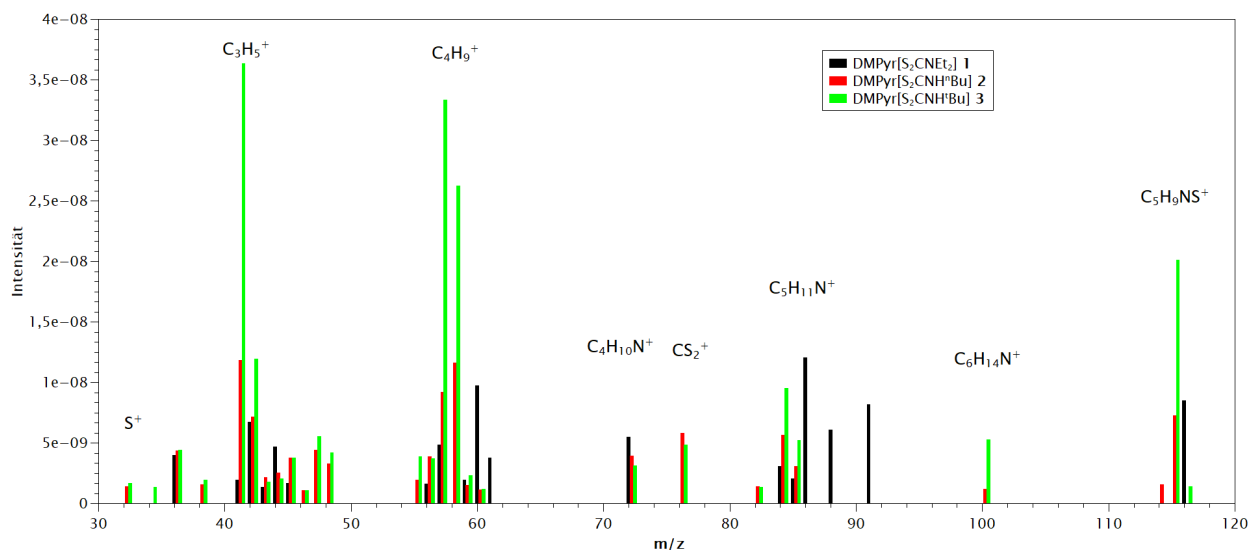
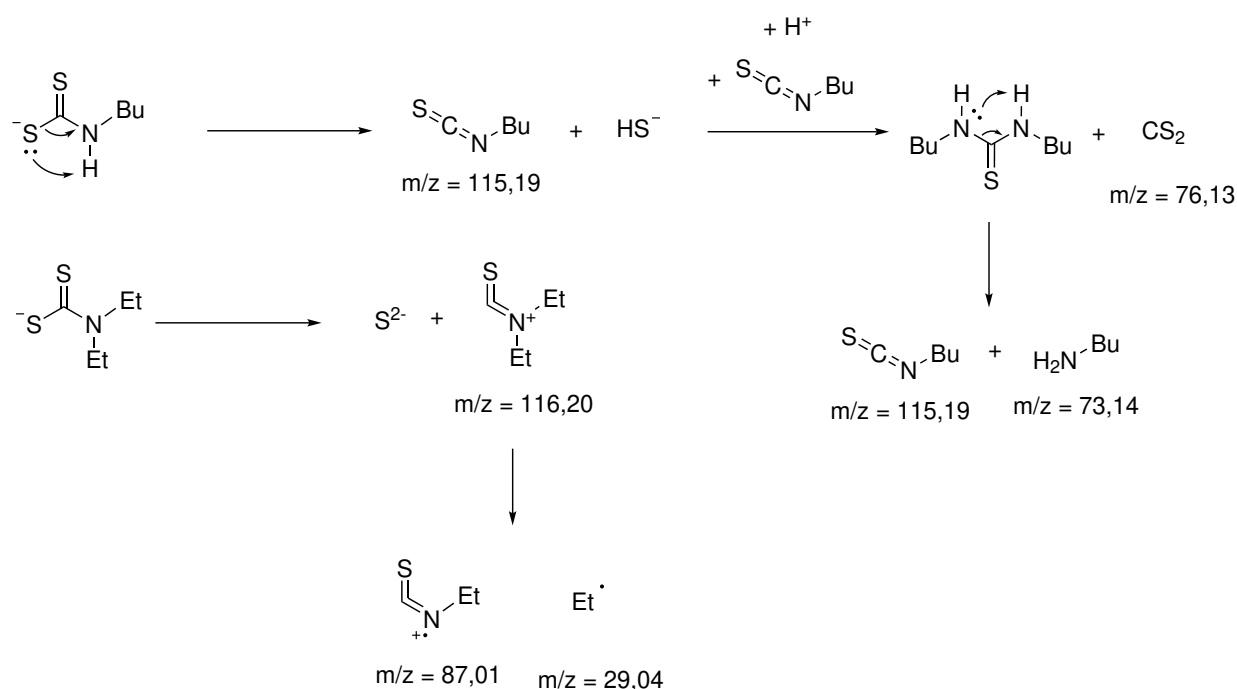


Abbildung 1.10.: Detektierte Massen bei der thermischen Zersetzung von DMPyr[S₂CNEt₂] **1** (schwarz), DMPyr[S₂CNHⁿBu] **2** (rot) und DMPyr[S₂CNH^tBu] **3** (grün).

Von den Verbindungen DMPyr[S₂CNEt₂] **1**, DMPyr[S₂CNHⁿBu] **2** und DMPyr[S₂CNH^tBu] **3** wurden zudem mit einem gekoppelten Quadrupol-Massenspektrometer während der TGA-Messungen die flüchtigen Bestandteile massenspektrometrisch untersucht. Dabei sind sich die Massenspektren der monoalkylierten Dithiocarbamate DMPyr[S₂CNHⁿBu] **2** und DMPyr[S₂CNH^tBu] **3** sehr ähnlich und weisen einige Unterschiede zum Massenspektrum von DMPyr[S₂CNEt₂] **1** auf. In allen drei Spektren sind Alkylfragmente wie Propyl- und Butyl-Reste ($\frac{m}{z} = 41, 57$) und Amin-Reste (C₄H₁₀N $\frac{m}{z} = 72$, C₅H₁₁N $\frac{m}{z} = 85$) zu finden. Bei den monoalkylierten Dithiocarbamaten DMPyr[S₂CNHⁿBu] **2** und DMPyr[S₂CNH^tBu] **3** wurden Massen bei $\frac{m}{z} = 32$ (Schwefel), 38, 46-48 (CH₂S), 76 (CS₂), 100 (DMPyr = C₆H₁₅N) und 115 (C₅H₉NS) detektiert. Bei DMPyr[S₂CNEt₂] **1** wurden diese Massen nicht detektiert, aber dafür Massen bei $\frac{m}{z} = 61, 86, 88, 91$ und 116 (C₅H₁₀NS), wobei die Fragmente oftmals nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. Die detektierten Fragmente bei $\frac{m}{z} = 115$ und 116 sind Hinweise auf Isothiocyanate. Im Fall von DMPyr[S₂CNEt₂] **1** könnte sich nach Abspaltung eines Ethylrestes ein Ethylisothiocyanat ($\frac{m}{z} = 88$) gebildet haben. Als entsprechendes Vorläufermolekül ist ein Diethylthioacyliumkation wahrscheinlich. Dass solche Thioacyliumionen in der Gasphase aus entsprechenden Präkursoren wie Tetramethylthioharnstoff gebildet werden können ist literaturbekannt.^[184,185] Die Fragmente 60 und 61 u könnten Ethanethiol (C₂H₄S $\frac{m}{z} = 60$) entsprechen.

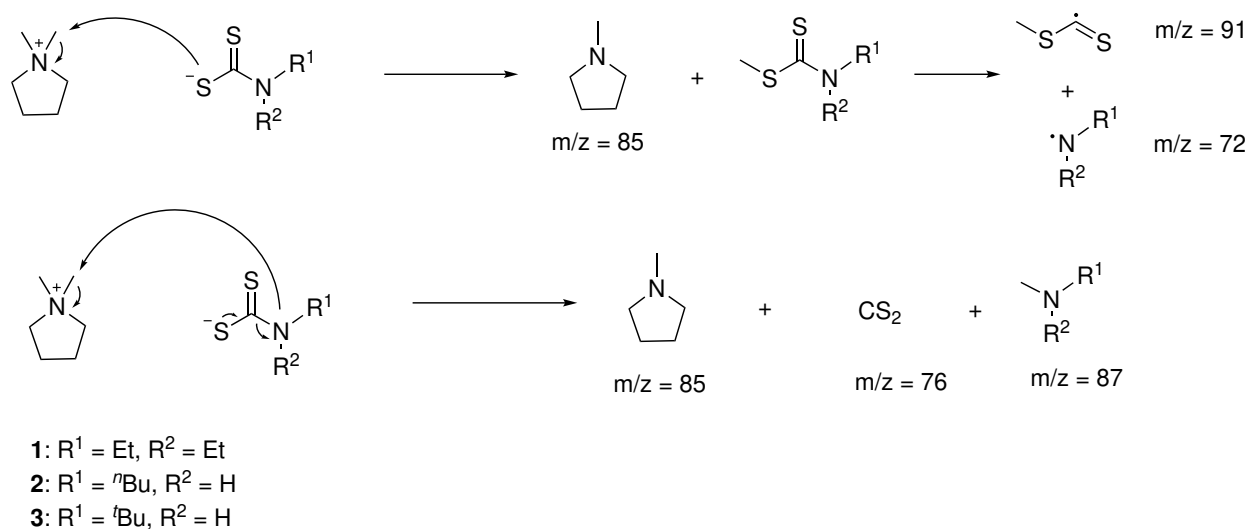


Schema 1.7: Schematische Darstellung von unterschiedlichen Möglichkeiten einer Zersetzung basierend auf dem Dithiocarbat-Anion.

Es zeigte sich, dass Salze aus Monoalkyldithiocarbamaten und Dialkyldithiocarbamate erwartungsgemäß unterschiedliche Zersetzungsmechanismen aufweisen (vgl. Schema 1.7), obwohl nicht alle detektierten Fragmente der TGA-MS-Untersuchungen zweifelsfrei zugeordnet werden konnten.

In Abschnitt 4.6.3, in dem In- und Ga- Komplexe mit entsprechenden Monoalkyldithiocarbat- im Vergleich zu Dialkyldithiocarbat-Liganden gesetzt werden, wird hingegen ein signifikanter Unterschied deutlich.

Eine literaturbekannte Möglichkeit eines Zersetzungspfad, die von der Stabilität der Kationen abhängt, besteht in der Demethylierungsreaktion des Kations durch das Anion.^[182] Da die Zersetzungstemperaturen der untersuchten ILs besonders vom Kation abhängt, ist ein solcher Zersetzungsmechanismus wahrscheinlicher als die direkte Abhängigkeit vom Anion. Schema 1.8 zeigt Möglichkeiten wie eine solche Zersetzungsreaktion ablaufen könnte. Eine Demethylierungsreaktion basiert auf der Abstraktion einer Methylgruppe durch ein freies Elektronenpaar des Anions wie einer Sulfidgruppe oder einer Amidgruppe des Dithiocarbamats. Dadurch bildet sich Methylpyrrolidin aus dem Kation, welches mit $\frac{m}{z} = 85$ ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$) in allen Massenspektren zu finden ist. Desweiteren werden Dithiocarbatmethylester, welche weiter fragmentieren könnten. Bei einer vorherigen Abspaltung von CS_2 und der Abstraktion der Methylgruppe durch ein Aminfragment könnte sich in allen Fällen ein Aminfragment mit $\frac{m}{z} = 87$ ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$).



Schema 1.8: Schematische Darstellung von unterschiedlichen Möglichkeiten von Zersetzungspfaden basierend auf einer Demethylierungsreaktion.^[182]

1.3.6. Kristallstrukturanalysen

Mit Einkristallen von DMPyr[S₂CNH^{*i*}Bu] **3**, DMPyr[S₂CPyr] **4**, DMPyr[S₂CNH^{*i*}Pr] **5** konnten Einkristallstrukturanalysen durchgeführt werden.

DMPyr[S₂CPyr] **4**

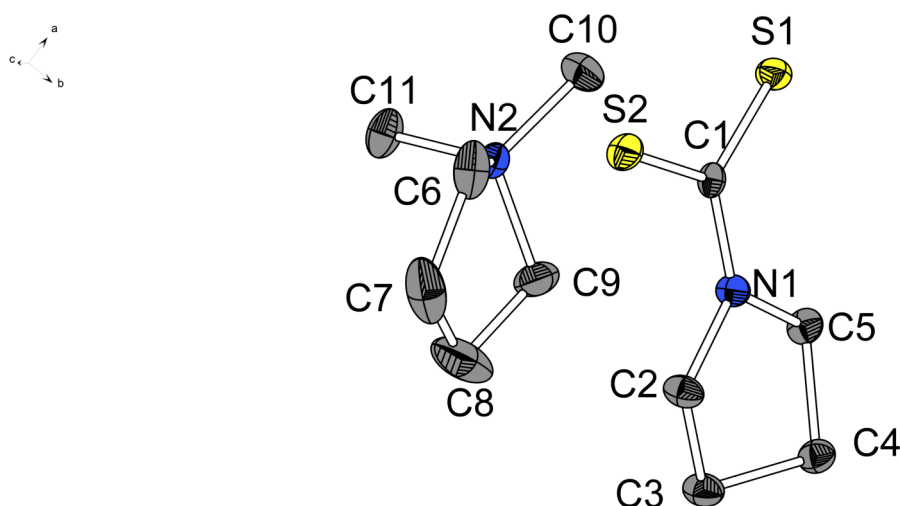


Abbildung 1.11.: Molekülstruktur von DMPyr[S₂CPyr] **4** im Festkörper. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /°: S1-C1: 1.713(2), C1-S2: 1.715(2), N1-C1: 1.346(2), N1-C5: 1.470(2), N1-C2: 1.473(2), C1-N1-C5: 123.9(2), S1-C1-S2: 123.21(9), N1-C1-S1: 118.2(1) C2-N1-C1-S2: 2.6(2).

DMPyr[S₂CPyr] **4** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle in der Raumgruppe P2₁2₁2₁. Die Bindungslängen und -winkel stimmen mit Literaturangaben von DMPyr[SCN]^[164] und die des Anions mit denen von Pyrrolidinium [S₂CPyr]^[186] überein. Die CS₂-Gruppe liegt nahezu in einer Ebene mit den N-gebundenen Kohlenstoffatomen (C2-N1-C1-S2: 2.6(2)°). Die Bindungslänge N1-C1 ist mit 1.346(2)° liegt im typischen Bereich für C-N-Bindungen verschiedener Thioharnstoffe, ist damit aber deutlich kürzer als klassische C-N-Einfachbindungen (N1-C5: 1.470(2)°, N1-C2: 1.473(2)°).^[187] Dies kann mit der Delokalisation des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms auf die CS₂-Gruppe und der einhergehenden Stärkung der C-N-Bindung mit einer Verkürzung der Bindungslängen erklärt werden. Die C-S-Bindungslängen sind mit 1.713(2) bzw. 1.715(2) Å nahezu gleich lang, was auf die Vorherrschaft der Valenzform **B** in Abbildung 1.12 hinweist. Der kürzeste Kation-Anion-Abstand befindet sich mit 2.65(2) Å zwischen C1 (CS₂-Gruppe) des Anions und C6 des Anions über ein gebundenes Wasserstoffatom (C1-H6AB: 2.694 Å, H6AB-C6: 0.99(2) Å).

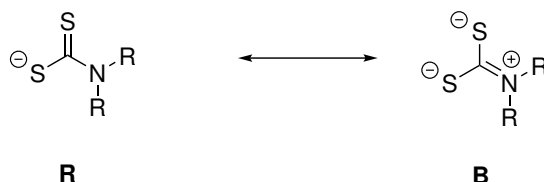


Abbildung 1.12.: Schematische Darstellung der mesomeren Grenzstrukturen von Dithiocarbat-Anionen.

DMPyr[S₂CNH^{*t*}Bu] **3** und DMPyr[S₂CNH^{*i*}Pr] **5**

Bisher wurden nur wenige unkomplexierte salzartige Dithiocarbamate mit NH-Funktion röntgenkristallographisch untersucht. Die meisten literaturbekannten Verbindungen sind von zwitterionischer Natur und wurden durch Reaktion von Diaminen oder entsprechenden Guanidinen/Amidinen mit einem Äquivalent CS₂ gewonnen.^[188–194] Von TESKE *et al.* wurde eine Molekülstruktur im Festkörper des Ammoniumsalzes des Dithiocarbamats des freien Amins (NH₄)[S₂CNH₂] veröffentlicht.^[66] Um eine gute Vergleichbarkeit zu gewährleisten, sollte die chemische Umgebung der Strukturen möglichst ähnlich sein. Deswegen wird hier der Vergleich der beiden Dithiocarbamate DMPyr[S₂CNH^{*t*}Bu] **3** und DMPyr[S₂CNH^{*i*}Pr] **5** vor allem mit NH₃(CH₂)₂NHCS₂^[194] diskutiert.

DMP_{Yr}[S₂CNH^{*t*}Bu] 3

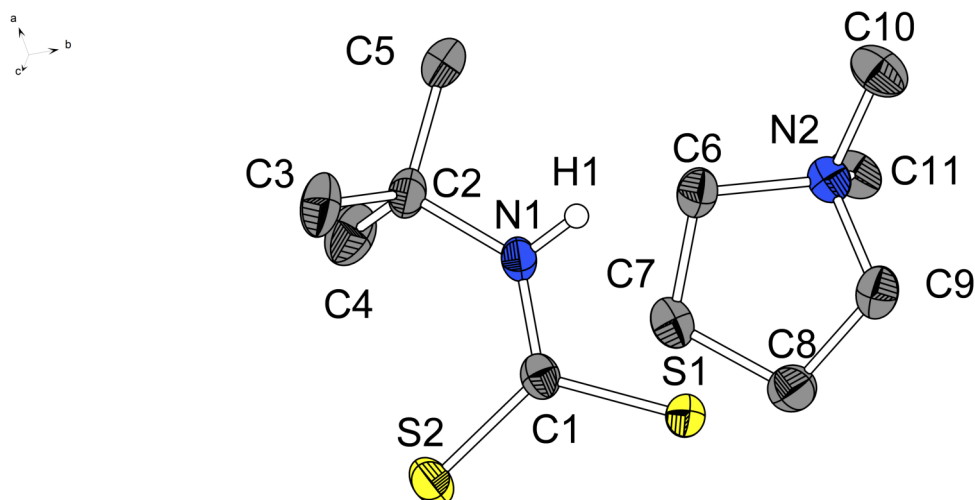


Abbildung 1.13.: Molekülstruktur von DMPyr[S₂CNH^{*t*}Bu] **3** im Festkörper. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /°: S1-C1: 1.725(2), S2-C1: 1.708(2), N1-C1: 1.345(2), N1-C2: 1.488(2), N1-H1: 0.82(2), N1-S1': 3.464(2) Å, C1-N1-C2: 131.0(2), C1-N1-H1: 115(2), S2-C1-S1: 121.37(9), C2-N1-C1-S2: 1.5(2).

DMPyr[S₂CNH⁺Bu] **3** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle in der Raumgruppe Pccn. Die Bindungslängen und -winkel des Kations stimmen mit denen von DMPyr[SCN] überein.^[164] Die Bindungslängen und -winkel des Anions wiederum sind mit denen von Guanidinodithioameisensäure oder dem Zwitterion NH₃(CH₂)₂NHCS₂ vergleichbar.^[192,194] Jedoch ist die Bindungslängen von S1-C1 (1.7245(15) Å) um 0.015 Å länger als S2-C1 (1.7082(15)), was auf elektronische Effekte durch die cis-Stellung zur NH-Funktion zurückzuführen ist. So ist auch zu beobachten, dass es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem aminischen Wasserstoff H1 und S1 kommt. Die Bindungslängen sind mit N1-S1' = 3.4641(13) Å (N1-H1: 0.82(2) Å, H1-S1': 2.65(2) Å) im typischen Bereich solcher Wasserstoffbrückenbindungen.^[195] Dabei ist auffällig, dass die von S1-C1-N1- und S1'-C1'-N1' aufgespannten Ebenen liegen, sondern parallel mit einem Abstand von 0.487(1) Å verlaufen (vgl. Abbildung 1.14). Der kürzeste Anion-Kation-Abstand befindet sich mit 3.768(3) Å zwischen S1 des Anions und C10, einer Methylgruppe des Kations (S1-H10B: 2.830(4) Å, H10B-C10: 0.98(2) Å).

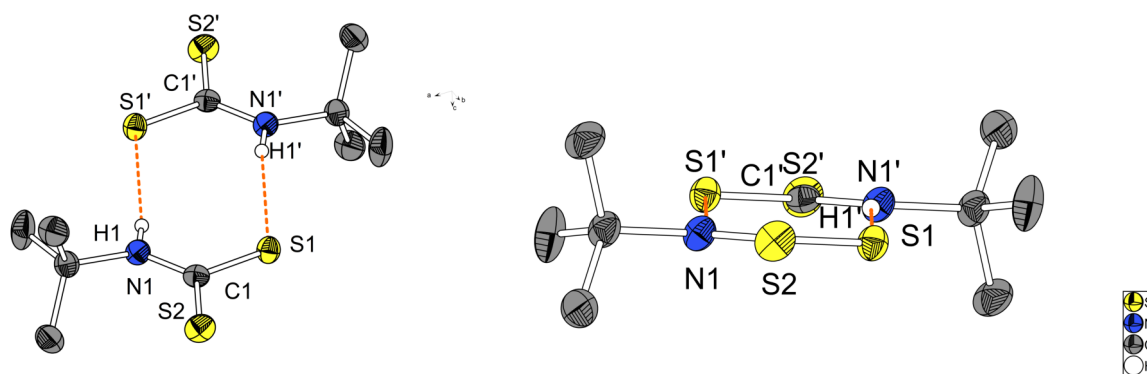


Abbildung 1.14.: Ausbildung von NH-S-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Anionen in $\text{DMPyr}[\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Bu}]$ **3** in verschiedenen Darstellungsweisen.

$\text{DMPyr}[\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr}]$ **5**

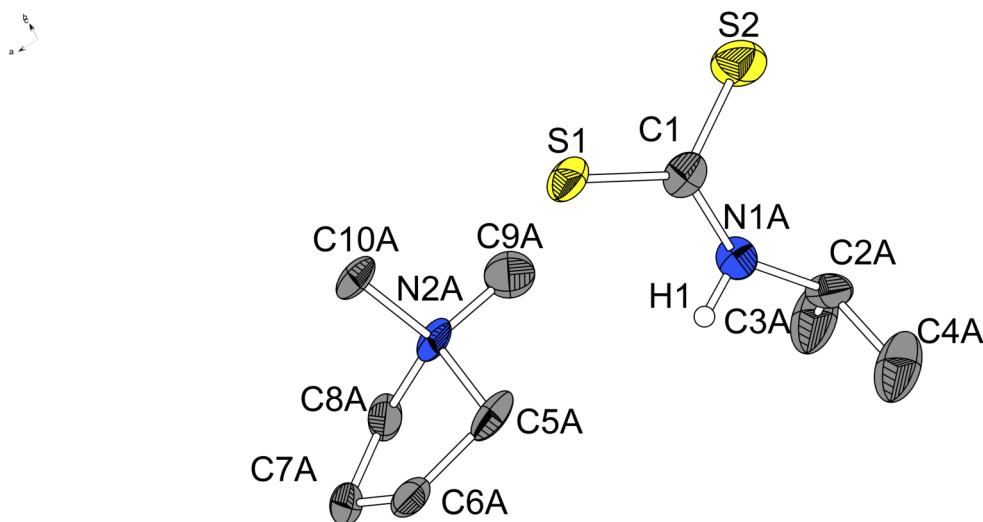


Abbildung 1.15.: Molekülstruktur von $\text{DMPyr}[\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr}]$ **5** im Festkörper. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome und die Fehlordnung sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /°: S1-C1: 1.721(3), S2-C1: 1.692(4), N1A-C1: 1.27(2), N1A-C2A: 1.48(3), N1A-H1A: 0.88(5), N1A-C1-S2: 119(1), S2-C1-S1: 122.7(2), C1-N1A-C2A: 134(2), S2-C1-N1A-C2A: 17(2), H1A-N1A-C2A-H2A: 170(3).

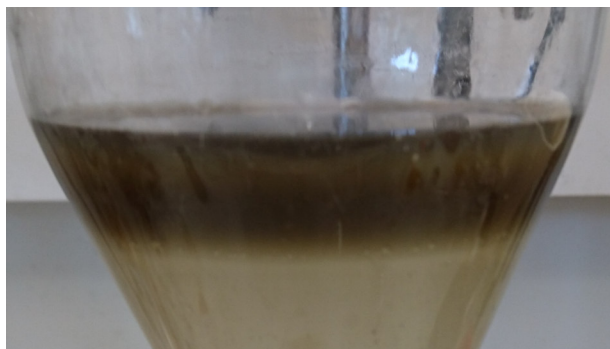
$\text{DMPyr}[\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr}]$ **5** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle in der Raumgruppe $P2_1/c$. Das komplette Kation und die NH^iPr -Einheit wurden im Verhältnis 53:47 fehlgeordnet verfeinert. Die Bindungslängen und -winkel der S_2CNH -Einheit sind mit $\text{DMPyr}[\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Bu}]$ **3** vergleichbar, jedoch können aufgrund der deutlich geringeren Güte des Datensatzes keine genauen Aussagen getroffen werden. Wie in der Molekülstruktur von $\text{DMPyr}[\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Bu}]$ **3** bilden sich auch hier Wasserstoffbrückenbindungen zwischen NH-Einheiten und den entsprechenden Schwefelatomen aus. Der kürzeste Anion-Kation-Abstand befinden sich zwischen Sulfidgruppen des Anions und Methylgruppen des Kations mit $\text{S1-C9A} = 3.72(2)$ Å ($\text{S1-H9AC}: 2.763(2)$ Å, $\text{H9AC-C9A}: 0.98(2)$ Å).

1.4. Extraktion von Au(III)- und Hg(II)-Kationen mit EHMIM[S₂CNⁱOct₂] (**15**)

Dithiocarbamate können dazu verwendet werden, Schwermetalle aus wässriger Lösung zu extrahieren und so die Belastung der Umwelt mit selbigen zu verringern.^[196–198] Dithiocarbamat-Komplexe sind in der Regel löslich in organischen Lösungsmitteln und können, sofern sie in Wasser nicht hydrolysieren genutzt werden, um Metallionen aus wässrigen Phasen zu extrahieren.^[74,76,102] Durch den Einsatz einer lipophilen IL mit Dithiocarbamat-Anion wie zum Beispiel EHMIM[S₂CNⁱOct₂] **15**, die in organischen Lösungsmitteln wie Toluol löslich ist, wurde die Möglichkeit der Extraktion von Au(III)- und Hg(II)-Ionen aus einer wässrigen Phase untersucht. Dazu wurde eine Lösung von 55.9 mg H[AuCl₄] bzw. 56.4 mg HgCl₂ in je 100 ml Wasser gelöst und diese mit einer toluolischen Lösung von EHMIM[S₂CNⁱOct₂] **15** je dreimal extrahiert. Der Gehalt der entsprechenden Metallionen in der wässrigen Phase wurde mittels ICP-MS in Zusammenarbeit mit BÖNISCH (AK SEUBERT) vor und nach jeder Extraktion untersucht. Zusätzlich wurde die wässrige Lösung nach den Extraktionen mittels ESI-MS auf eventuelle Rückstände der IL untersucht. Im folgenden werden die Ergebnisse bezüglich Au(III) und Hg(II) getrennt voneinander diskutiert. Die jeweiligen Au- und Hg-Gehalte der wässrigen Phase werden in $\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ (ppm) angegeben.

1.4.1. Extraktion von Au(III)

Bei der ersten Zugabe der ersten Extraktionslösung (2.15 eq **15**) färbte sich die organische Phase an der Phasengrenze braun und der Gold-Gehalt der wässrigen Phase ging laut ICP-MS von 238 $\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ auf 3 $\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ zurück. Bei der zweiten und dritten Extraktion (4.09 bzw. 2.75 eq **15**) konnte keine Färbung der toluolischen Phase beobachtet werden und der Gold-Gehalt der wässrigen Lösungen wurde mit je 2 $\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ ermittelt. Die Werte nach den einzelnen Extraktionen liefern Au-Gehalte, die mit einer Blindlösung (bidest Wasser) vergleichbar sind. Die reellen Gehalte liegen wahrscheinlich sogar unter diesen Werten, können jedoch aus den genannten Gründen nur unzureichend quantifiziert werden (Abbildung 1.16).



Extraktion Nr.	Äquivalente 15	Gehalt Au $\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$
0	-	238
1	2.15	<3
2	4.09	<2
3	2.75	<2

Abbildung 1.16.: Bild der Extraktion von Au(III)-Ionen in wässriger Lösung mit EHMIM[S₂CNⁱOct₂] **15** in Toluol nach fünf Minuten (links) und Ergebnisse der gemessenen Gold-Gehalte in der wässrigen Phase (rechts).

Aus 25 ml der wässrigen Phase konnten nach allen Extraktionsschritten 37 mg eines farblosen Feststoffs gewonnen werden. Dieser wurde mittels ESI-MS in MeOH untersucht, wobei das Kation der eingesetzten ionischen Flüssigkeit EHMIM sowie die entsprechenden Chloride als Gegenion nachgewiesen werden konnten (Abbildung 1.17 (rechts)).

Unter der Annahme, dass $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ nicht von dem basischen Charakter der Dithiocarbamat-IL beeinflusst wird, ist die Bildung verschiedener Goldkomplexe je nach Menge des zugegebenen Extraktionsmittels denkbar (vgl. Schema 1.9). In den ESI-Massenspektren der toluolischen Phase konnten drei verschiedene Goldspezies unterschieden werden. Das Signal bei $\frac{m}{z} = 829.3929$ ($829.3925 = \text{C}_{34}\text{H}_{68}\text{AuN}_2\text{S}_4$) kann $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CN}^i\text{Oct}_2)_2]^+$ zugeordnet werden, welches auf die Bildung der Komplexe $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CN}^i\text{Oct}_2)_2]\text{Cl}$ (**B**) oder $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CN}^i\text{Oct}_2)_3]$ (**C**) hinweist. Auf die Bildung eines $\text{Au}(\text{I})(\text{EHM}-\text{NHC})$ Komplexes weist das Signal bei $\frac{m}{z} = 585.3228$ ($585.3226 = \text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Au}$) (**D**) hin. Desweiteren konnte im ESI-Massenspektrum ein Addukt aus diesen Fragmenten bei $\frac{m}{z} = 1098.5026$ mit der Zusammensetzung $\text{C}_{41}\text{H}_{78}\text{Au}_2\text{N}_5\text{S}_2$ (1098.5024 , $[\text{Au}_2(\text{EHM}-\text{NHC})_2(\text{S}_2\text{CN}^i\text{Oct}_2)]^+$) zugeordnet werden (vgl. Abbildung 1.17 (links)).

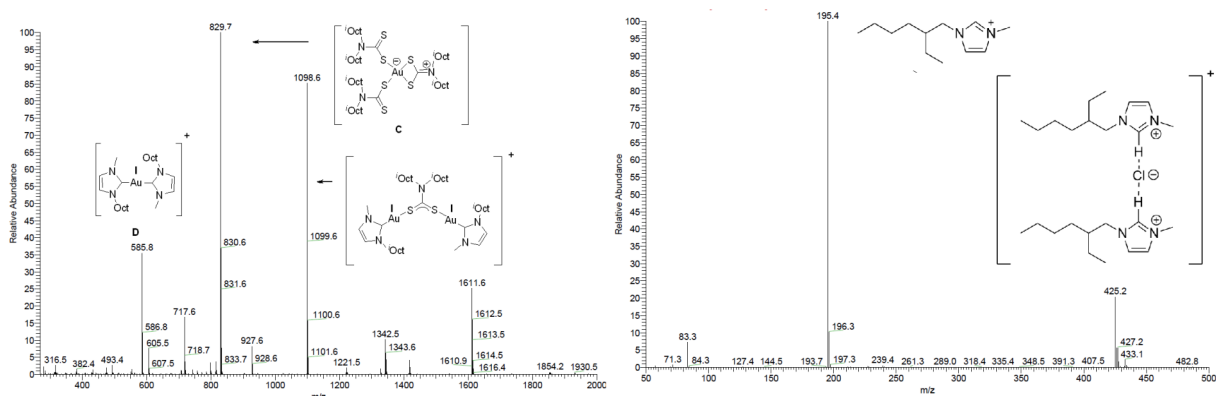
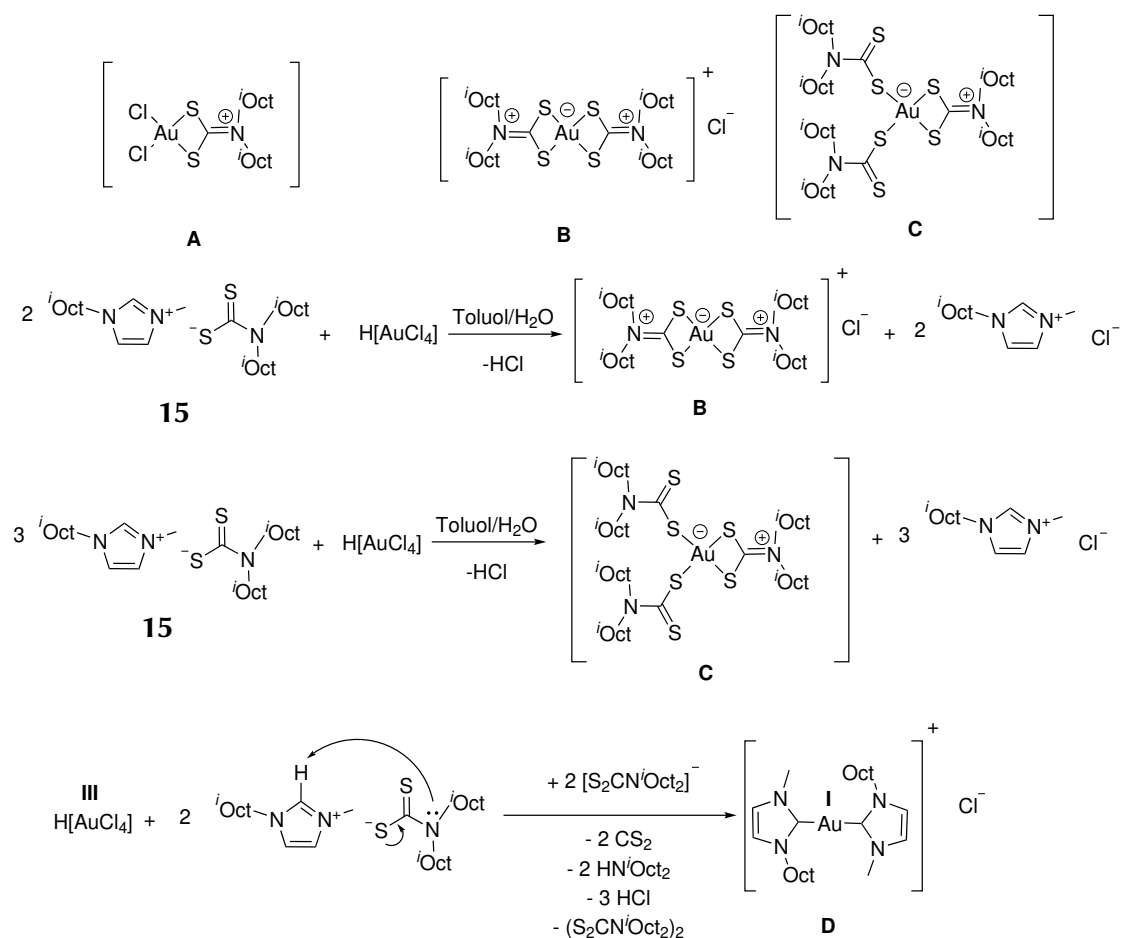


Abbildung 1.17.: ESI(+)-Massenspektren der toluolischen Phase (links) und des aus der wässrigen Phase gewonnenen Rückstandes in MeOH (rechts).



Schema 1.9: Schematische Darstellung möglicher Reaktionspfade von EHMIM[S₂CNⁱOct₂] **15** mit H[AuCl₄] zu einem Au(III)-Dithiocarbamatkomplex und einem Au(I)-NHC-Komplex.

Das NHC bildete sich höchstwahrscheinlich durch eine Deprotonierung des 2-Ethyl-n-hexylmethylimidazolium-Kations (EHMIM). Für die Bildung von NHC-Komplexen von Edelmetall-Kationen wie Kupfer(I), Silber(I) oder Palladium(II) sind *insitu* Deprotonierung von Imidazolium-Kationen bekannt und daher für Gold wahrscheinlich.^[199–201]

In der Literatur wurden Kupfer und Silber-NHC-Komplexe als Transferreagenzien zur Übertragung der NHC-Funktion auf Gold(I) verwendet.^[202,203] Eine Reaktion von basischen Imidazoliumcarboxylaten und Übergangsmetallpräkursoren zu NHC-Komplexen wurde von VOCHKOVA *et al.* beobachtet.^[204] Der basische Charakter des Dithiocarbamat-Liganden reicht in Anwesenheit von Au(I)-Kationen offenbar aus, um das Imidazolium zu einem N-heterocyclischen Carben zu deprotonieren. Desweiteren muss bei dieser Reaktion eine Redoxreaktion stattfinden, bei dem Au(III) zu Au(I) reduziert wird. Dabei wäre eine Oxidation des Dithiocarbamatliganden zum entsprechenden Thiuramdisulfid denkbar. Die Anwesenheit des Thiuramdisulfids konnte allerdings in der toluolischen Phase im Massenspektrum nicht nachgewiesen werden.

1.4.2. Extraktion von Hg(II)

Bei der Extraktion von HgCl_2 aus wässriger Phase mit einer toluolischen Lösung von $\text{EHMIM}[\text{S}_2\text{CN}^i\text{Oct}_2]$ **15** war keine Farbänderung zu beobachten. Der Quecksilber-Gehalt der wässrigen Lösung konnte schrittweise erniedrigt werden. Der Quecksilber-Gehalt vor und nach den jeweiligen Extraktionen ist in Tabelle 1.5 zusammengefasst.

Tabelle 1.5.: Tabellarische Zusammenfassung der in der wässrigen Phase gemessenen Quecksilbergehalte (rechts).

Extraktion Nr.	Äquivalente 15	Gehalt Hg $\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$
0	-	417
1	1.04	146
2	1.97	5
3	1.99	1

In den ESI-Massenspektren der extrahierten Lösung (Toluol) konnte mit dem Signal bei $\frac{m}{z} = 869.3686$ (869.3654 , $\text{C}_{34}\text{H}_{68}\text{HgN}_2\text{S}_4\text{Cl}_1^- = [\text{Hg}(\text{S}_2\text{CN}^i\text{Oct}_2)_2]\text{Cl}^-$) die Bildung von Hg-Dithiocarbamat-Komplexen nachgewiesen werden. Die Intensität der Signale sind jedoch im Vergleich der Signale, die der Verbindung $\text{EHMIM}[\text{S}_2\text{CN}^i\text{Oct}_2]$ **15** zugeordnet werden konnten, sehr gering.

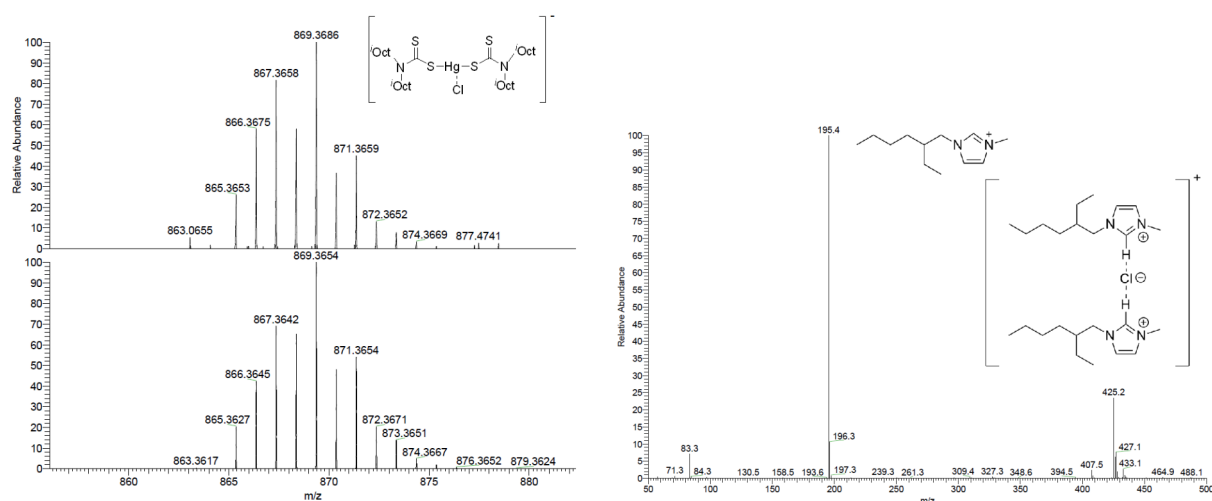


Abbildung 1.18.: Hochaufgelöste ESI(-)-Massenspektren der toluolischen Phase (links) und ESI(+)-Übersichtsspektrum des aus der wässrigen Phase gewonnenen Rückstandes in MeOH (rechts).

Aus 25 ml der wässrigen Phase konnten nach allen Extraktionsschritten 6 mg eines farblosen Feststoffs gewonnen werden, welcher mit ESI-MS untersucht wurde. Dabei konnte das Kation der eingesetzten ionischen Flüssigkeit EHMIM und in geringer Signalstärke auch $[\text{S}_2\text{CN}^i\text{Oct}_2]^-$ nachgewiesen werden. Wahrscheinlich handelt es sich um $(\text{EHMIM})\text{Cl}$ mit Spuren von $\text{EHMIM}[\text{S}_2\text{CN}^i\text{Oct}_2]$.

1.4.3. Fazit

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Extraktion von $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ und HgCl_2 mit dem verwendeten Dithiocarbamat $\text{EHMIM}[\text{S}_2\text{CN}^i\text{Oct}_2]$ **15** grundsätzlich möglich ist. Nach der letzten Extraktion konnten im Fall von Gold weniger als $2 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ und im Fall von Quecksilber lediglich $1 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ in der wässrigen Phase nachgewiesen werden. Jedoch zeigte sich eine deutlich unterschiedliche Extraktionseffizienz, was auf die unterschiedlichen Affinitäten der verwendeten Dithiocarbamate gegenüber Au^{3+} und Hg^{2+} zurückzuführen ist. Die Konzentrationen der untersuchten Metalle in wässriger Lösung konnten durch die Extraktion mit $\text{EHMIM}[\text{S}_2\text{CN}^i\text{Oct}_2]$ **15** in Toluol deutlich erniedrigt werden, sodass von einer nahezu vollständigen Extraktion gesprochen werden kann. Jedoch ist der isolierte, organische Rückstand aus EHMIMCl in der wässrigen Phase nach den Extraktionen mit 37 mg (Au) bzw. 6 mg (Hg) pro 25 ml so hoch, dass das Auswaschen der ionischen Flüssigkeit bei Extraktionen im Anwendungsmaßstab zu Kontaminationen der Umwelt führen würden.

1.5. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine neue, atomökonomische Methode zur Darstellung von ionischen Flüssigkeiten mit Dithiocarbamat-Anionen vorgestellt, die auf der Umsetzung von Methylcarbonat-Salzen mit primären bzw. sekundären Aminen und Kohlenstoffdisulfid beruht. Anders als bei Ionenaustausch-Strategien entstanden somit erstmalig die nachgewiesenermaßen reinen ILs.

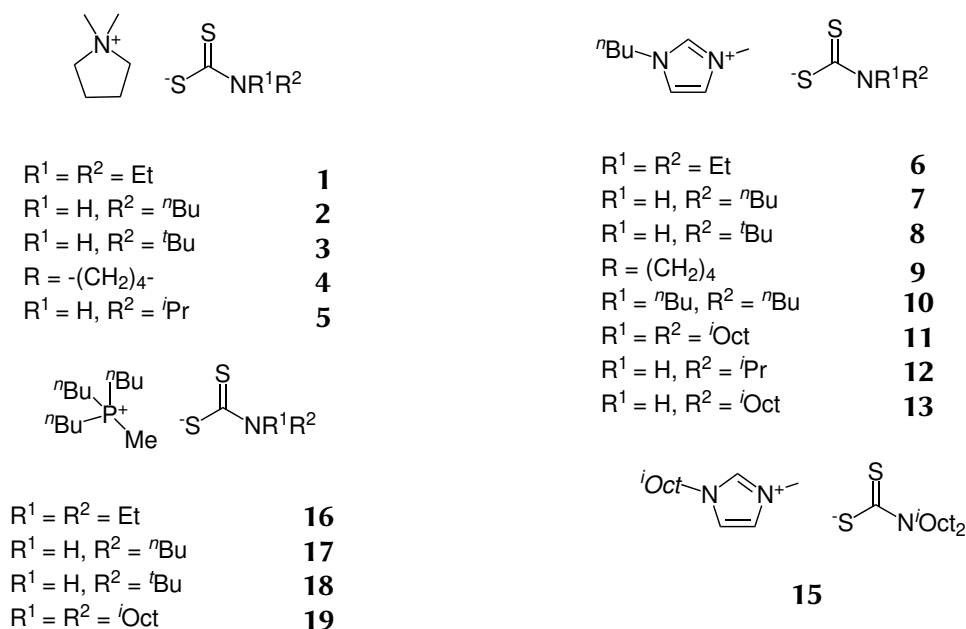


Abbildung 1.19.: Übersicht der in dieser Arbeit synthetisierten ILs mit Dithiocarbamat-Anion.

Die Reaktionen wurden mit verschiedenen primären Aminen (n BuNH₂, t BuNH₂, i PrNH₂, i OctNH₂), sekundären Aminen (Et₂NH, n Bu₂NH, Pyrrolidin (Pyr), i Oct₂NH) und den Methylcarbonaten bzw. Carboxylaten von Dimethylpyrrolidinium (DMPyr), 1- n -Butyl-3-methylimidazolium (BMIM), 1-(2-Ethylhexyl)-3-methylimidazolium (EHMIM) und Tri- n -Butylmethylphosphonium (P^{*n*}Bu₃Me) durchgeführt. So wurden die Verbindungen **1** - **13**, **15** - **19** erhalten (vgl. Abbildung 1.3), wobei die Ausbeuten stets über 80%, in den meisten Fällen im quantitativen Bereich liegen.

Die Verbindungen wurden mittels ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR-Spektroskopie, Elementaranalytik und hochauflösender ESI-Massenspektrometrie untersucht. Von den Verbindungen **1** - **3**, **6** - **8** und **16** - **18** wurden thermogravimetrische Analysen angefertigt. Bei den Schmelz- und Zersetzungstemperaturen zeigte kein signifikanter Unterschied zwischen vergleichbaren N-Monoalkyl- und N,N-Dialkyldithiocarbamaten. Vielmehr sind die thermischen Eigenschaften von der Wahl des Kations abhängig.

Von DMPyr[S₂CNH^{*i*}Bu] **3**, DMPyr[S₂CPyr] **4**, DMPyr[S₂CNH^{*i*}Pr] **5** konnten Einkristallstrukturanalysen durchgeführt werden. Die Anionen der monoalkylierten Dithiocarbamaten **3** und **5** bilden jeweils Dimere mit Wasserstoffstoffbrückenbindungen zwischen der NH-Funktion und einem Schwefelatom der CS₂-Gruppe aus (Abbildung 1.20).

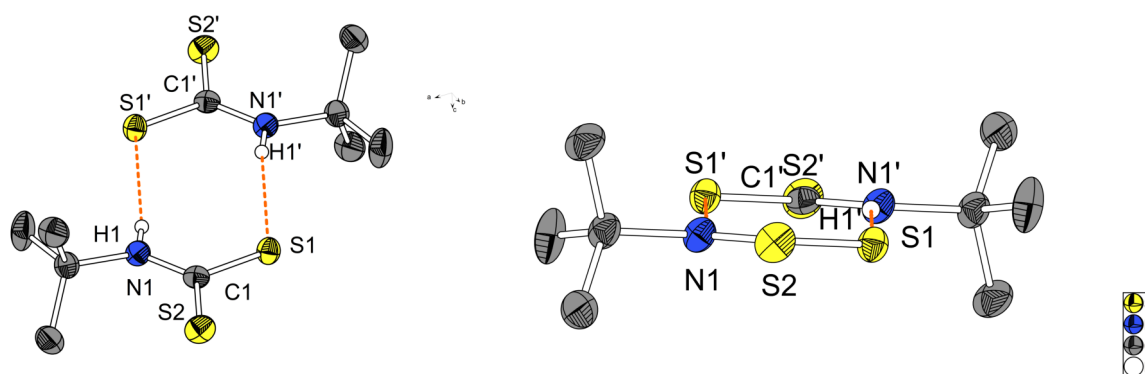
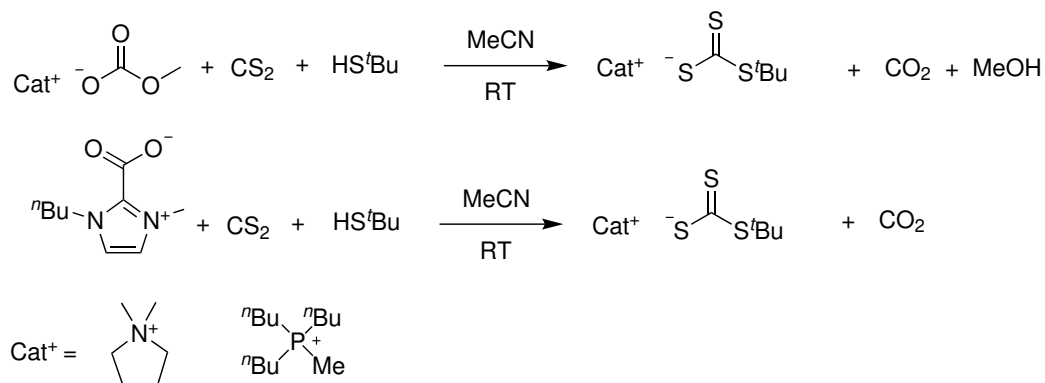


Abbildung 1.20.: Ausbildung von NH-S-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Anionen in DMPyr[S₂CNH^{*i*}Bu] **3** in verschiedenen Darstellungsweisen.

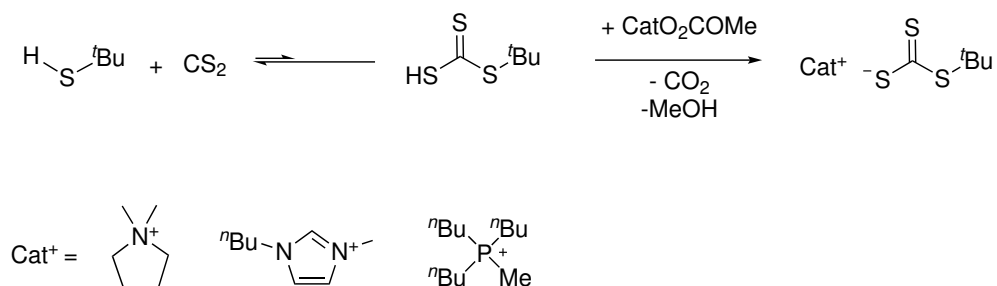
Desweiteren wurde die lipophile, ionische Flüssigkeit EHMIM[S₂CN^{*i*}Oct₂] **15** daraufhin untersucht die Metallionen aus einer wässrigen Lösung von H[AuCl₄] bzw. HgCl₂ in eine toluolische Phase zu extrahieren. Dies war in beiden Fällen erfolgreich. Im Fall der Extraktion von Gold genügten bereits geringe Mengen des Extraktionsmittels, um den Goldgehalt der wässrigen Phase von 238 auf $3 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ zu reduzieren. Die vorläufigen Untersuchungen zeigen, dass sich im Fall der Au(III)-Extraktion eine komplexe Redoxreaktion unter Bildung von [Au(NHC)₂]Cl und [Au(S₂CN^{*i*}Oct₂)₃] abläuft.

2. Ionische Flüssigkeiten mit Trithiocarbonat-Anion

2.1. Allgemeine Darstellung von Trithiocarbonaten mit organischem Kation



Im Rahmen dieser Arbeit wurden die *tert*-Butyltrithiocarbonatsalze durch eine Reaktion ausgehend von Methylcarbonaten der entsprechenden Kationen bzw. *n*-Butylmethylimidazolium-2-carboxylat mit Kohlenstoffdisulfid und ^tBuSH in Acetonitril dargestellt. Das jeweilige Methylcarbonat bzw. Imidazoliumcarboxylat wurde in Acetonitril gelöst (0.5 - 0.8 $\frac{\text{mmol}}{\text{ml}}$) und wurde zunächst mit ^tBuSH und anschließend mit Kohlenstoffdisulfid versetzt. Die im Gleichgewicht gebildete *tert*-Butyltrithiokohlensäure ist unter diesen Reaktionsbedingungen nicht stabil.^[102] Jedoch wird die im Gleichgewicht gebildete Trithiokohlensäure durch Methylcarbonat deprotoniert und dadurch das stabile Trithiocarbonat gebildet. Da das frei werdende CO₂ über einen STUTZ-Blubberer abgeführt und so dem Gleichgewicht entzogen wird, kommt es zu einer Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung des Trithiocarbonats. Thiol und Kohlenstoffdisulfid können im Überschuss eingesetzt werden, da beim Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum überchüssiges Thiol sowie Kohlenstoffdisulfid mit entfernt werden. Diese Methode könnte in zukünftigen Arbeiten durch Substitution des ^tBuSH mit anderen Thiolen erweitert werden.



Schema 2.10: Schematische Darstellung des Gleichgewichts zur Bildung von *tert*-Butyltrithiokohlensäure und anschließender Deprotonierung durch Methylcarbonat.

Diese Reaktion wurde stets mit dem Thiol $t\text{BuSH}$ und den Methylcarbonaten bzw. Carboxylaten von Dimethylpyrrolidinium (DMPyr), 1- n -Butyl-3-methylimidazolium (BMIM), Tri- n -Butylmethylphosphonium ($\text{P}^n\text{Bu}_3\text{Me}$) durchgeführt. Es konnten die in folgender Abbildung gezeigten Verbindungen **20** - **22** synthetisiert werden.

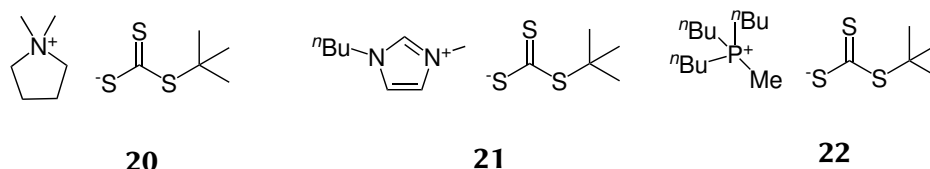


Abbildung 2.21.: Übersicht der in dieser Arbeit synthetisierten ILs mit *tert*-Butyltrithiocarbonat-Anion.

Bei dieser Reaktion sollte kein alkoholisches Lösungsmittel verwendet werden. Ein Versuch der Darstellung von $\text{DMPyr}[\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu}]$ **20** in MeOH zeigte, dass sich eine Mischung der *tert*-Butyltrithiocarbonat- und Methylxanthogenat-Salze bildet (vgl. Abschnitt 2.2). Dies lässt sich auf die Nebenreaktion der Bildung von Xanthogensäure aus MeOH und CS_2 und anschließender Deprotonierung durch Methylcarbonat zurückführen. S-Donoren tragen deutlich weniger zur Kompensation der Entschirmung des Carbaonylkohlenstoffs bei als N- oder O-Donorgruppen (NR_2 , OR).

NMR-Spektroskopie

Die Signale der Kationen in den $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind ähnlich zu denen der *tert*-Butyldithiocarbamat-Salzen (vgl. 1.2). Die ^1H -NMR-Spektren zeigen jeweils ein Singulett für die *tert*-Butylgruppe bei 1.51 ppm. Im Fall von $\text{P}^n\text{Bu}_3\text{Me}[\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu}]$ **22** wird dieses Signal von den Alkylketten des Kations $\text{P}^n\text{Bu}_3\text{Me}$ überlagert. Im ^{13}C -NMR-Spektrum liegen die Signale der *tert*-Butylgruppe jeweils bei 29.2 ($\text{C}(\text{Me})_3$) und 51.2 ppm $\text{C}(\text{Me})_3$. Die Signale der CS_2 -Gruppe liegen jeweils bei ca. 245 ppm und sind damit im Vergleich zu Dithiocarbamaten um ca. 40 ppm tieffeldverschoben. Dies ist auf die deutlich geringere Elektronendichte am quartären Kohlenstoffatom zu erklären.

Elementaranalytische Untersuchungen

Die Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen sind in guter Übereinstimmung mit den für die Molekularen Massen der entsprechenden Verbindungen ermittelten Werte. Die ermittelten S-Gehalte liegen stets oberhalb des Kalibrationsbereichs der Standardverbindungen. Dies ist auf den hohen Schwefelanteil an der molekularen Masse der Verbindungen zurückzuführen und äußert sich in starken Abweichungen bei dem durch Verbrennungsanalyse bestimmten S-Massenanteil.

Die Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen sind in Tabelle 2.6 zusammengefasst.

Tabelle 2.6.: Vergleich der Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen aller synthetisierter Dithiocarbamat ILs mit den berechneten Werten der entsprechenden Zusammensetzung sowie der Information ob die ermittelten Werte innerhalb der Kalibration lagen (So: Schwefelwert oberhalb der Kalibration).

Verbindung	gefundene (berechnete) Gehalte / %				Kalibration
	C	H	N	S	
DMPyr[S ₂ CS ^t Bu] 20	49.60 (49.76)	8.45 (8.73)	5.42 (5.28)	37.29 (36.23)	So
BMIM[S ₂ CS ^t Bu] 21	51.37 (51.27)	7.71 (7.94)	9.49 (9.20)	31.28 (31.58)	So
P ⁿ Bu ₃ Me[S ₂ CS ^t Bu] 22	56.39 (56.50)	10.13 (10.27)	0.07 (0.00)	23.56 (25.13)	So

Massenspektrometrische Untersuchungen

Die ESI-Massenspektren in Methanol der Verbindungen **20** - **22** lieferten jeweils die exakten Massen der jeweiligen Kationen im positiven und Anionen im negativen Messmodus.

IR-Spektroskopie

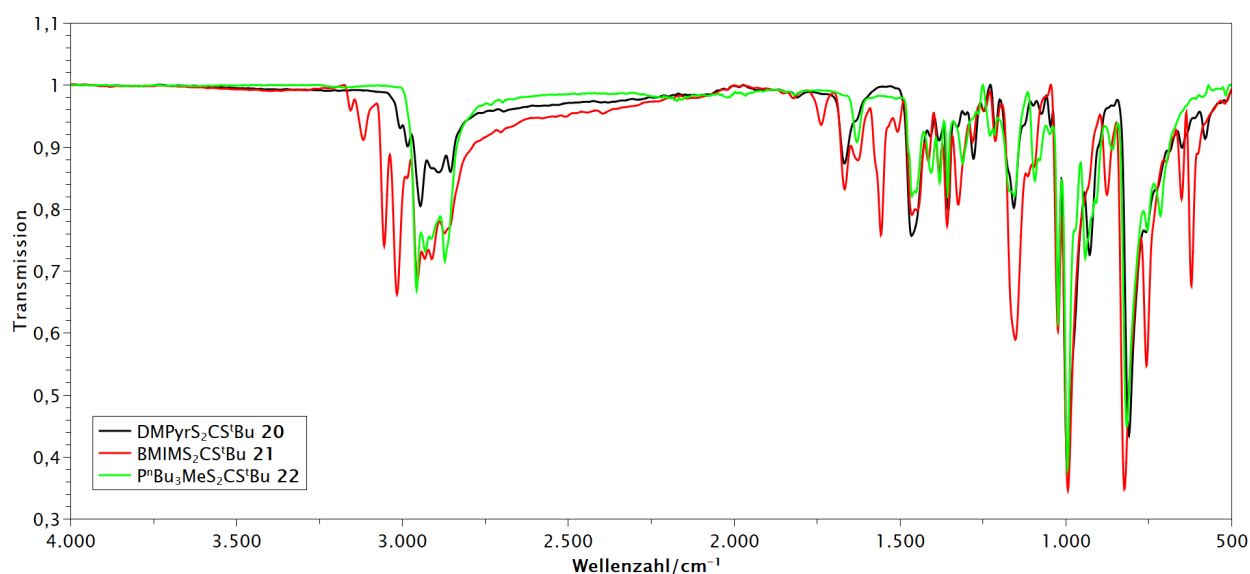


Abbildung 2.22.: Darstellung der IR-Spektren von DMPyr[S₂CS^tBu] (**20**), BMIM[S₂CS^tBu] (**21**), und PⁿBu₃Me[S₂CS^tBu] (**22**).

Kationen

Die für die Kationen typischen Banden stimmen mit denen der entsprechenden Dithiocarbamat-Salze überein (siehe Abschnitt 1.3.4). Im Folgenden werden die beobachteten Banden von hohen nach niedrigen Wellenzahlen nach der entsprechenden Bindung soweit möglich diskutiert.

C-H-Streckschwingungen

C-H-Streckschwingungen sind in allen Spektren bei $2850\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ zu finden.

C=O-Bindung/Methylcarbonat-Reste

Die Bande bei 1628 cm^{-1} bzw. 1666 cm^{-1} ist der Methylcarbonat-Einheit des Eduktes bei einem nicht vollständigen Umsatz zuzuordnen. Jedoch konnten keine Rückstände des jeweiligen Edukts in den NMR-Spektren beobachtet werden. Die elementaranalytischen Ergebnisse weisen auf keine signifikanten Verunreinigungen durch das Edukt hin. Vielmehr absorbieren Carbonyl-Gruppen in diesem Bereich sehr stark, sodass geringste Reste des Edukts beobachtet werden können.

CH₃- und CH₂-Deformationsschwingung

Die Bande bei 1463 cm^{-1} kann einer asymmetrischen CH_x-Deformationsschwingung zugeordnet werden. Die Signale bei ca. 1355 cm^{-1} könnten einer symmetrischen CH_x-Deformationsschwingung entsprechen. Diese Bande wurde in Na[S₂CS^tBu] bei 1351 cm^{-1} beobachtet.^[170,174,205]

C-S-Schwingungen

Die Banden bei 1022 cm^{-1} bzw. 992 cm^{-1} sowie im Bereich von $808\text{--}821\text{ cm}^{-1}$ entsprechen den signifikantesten in den jeweiligen Spektren (vgl. Abbildung 2.22). Sie können den C-S-Bindungen der S₂CSR-Gruppe zugeordnet werden und sind in dem entsprechenden Spektrum von Na[S₂CS^tBu] in der Literatur ebenso zu finden.^[205] Nach Gattow *et al.* können die Banden bei 1050 cm^{-1} C-S-Valenzschwingungen und bei 830 cm^{-1} einer asymmetrischen Valenzschwingung der CS₂-Einheit zugeordnet werden.^[102] Die Valenzschwingung ν (C-S^tBu) des Schwefelatoms zur *tert*-Butylgruppe (S-^tBu) ist gemäß Literatur von geringer Intensität und im Bereich von $570\text{--}710\text{ cm}^{-1}$ zu finden.^[94,170] Sie kann bei den Verbindungen **20–22** nicht zweifelsfrei identifiziert werden.

TGA-Analysen

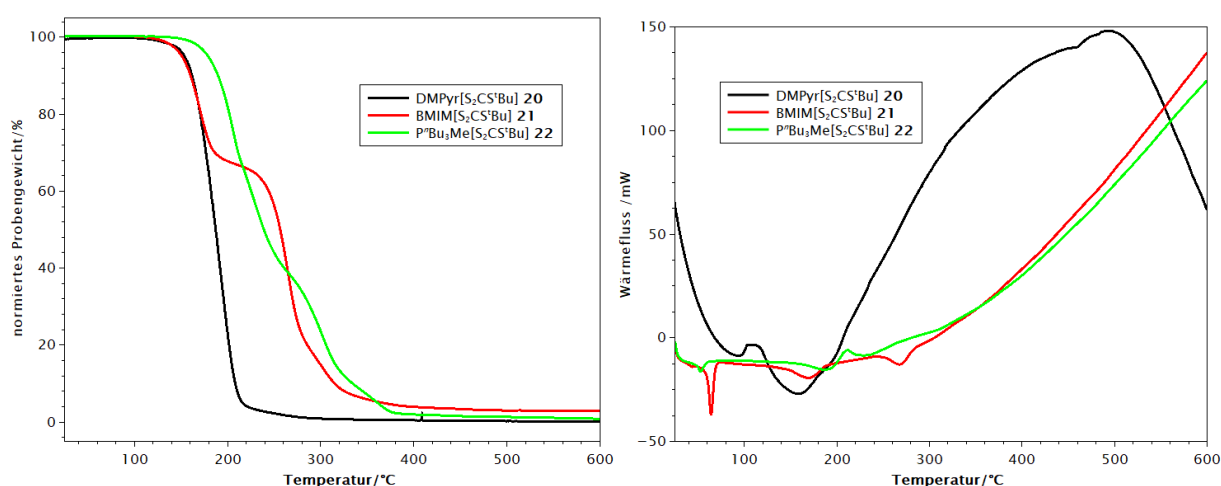


Abbildung 2.23.: TGA- (links) und SDTA-Kurven (rechts) der dargestellten Trithiocarbonate **20**, **21**, **22**.

Die thermogravimetrischen Analysen zeigen, dass die Trithiocarbonate bis mind. 140 °C thermisch stabil sind (vgl. Abbildung 2.23 (links)). Die Verbindungen zersetzen sich jeweils ohne Rückstand. Die thermische Zerstörung ist bei DMPyr[S₂CS^tBu] **20** ideal einstufig und bei BMIM[S₂CS^tBu] **21** zweistufig. Im Fall von PⁿBu₃Me[S₂CS^tBu] **22** ist der Masseabbau einstufig, jedoch deutet sich eine zweite Stufe an, die aber nicht getrennt betrachtet werden kann. Eine Zuordnung von möglichen Zwischenprodukten war nicht möglich.

Anhand der SDTA-Kurve des DMPyr[S₂CS^tBu] **20** konnte keine Schmelztemperatur identifiziert werden, jedoch wurde diese optisch bei 120 °C bestimmt. DMPyr[S₂CS^tBu] **20** kann folglich nicht als IL angesehen werden. Durch Austausch des DMPyr-Kation durch ein sterisch anspruchsvolleres Pyrrolidinium wie *n*-Butylmethylpyrrolidinium könnte wahrscheinlich eine ionische Flüssigkeit dargestellt werden. Die Schmelztemperaturen von BMIM[S₂CS^tBu] **21** und PⁿBu₃Me[S₂CS^tBu] **22** liegen bei beiden Verbindungen bei 49 °C. Diese wurden in der entsprechenden SDTA-Kurve als endothermes Signal beobachtet und optisch bestätigt. Die zusammengefassten Daten sind in Tabelle 2.7 gezeigt.

Tabelle 2.7.: Ergebnisse von TGA und SDTA von **20**, **21**, **22** (^a: Ergebnisse wurden optisch ermittelt).

	DMPyr[S ₂ CS ^t Bu] 20	BMIM[S ₂ CS ^t Bu] 21	P ⁿ Bu ₃ Me[S ₂ CS ^t Bu] 22
3%-Abbau / °C	147	144	172
max. Abbaugeschwindigkeit / °C	194	170/265	205
Gesamtmasseabbau / %	100	97	99
T _{M(Onset)} / °C	120 ^a	49	49
T _{D(Onset)} / °C	135 ^a	145/243	168

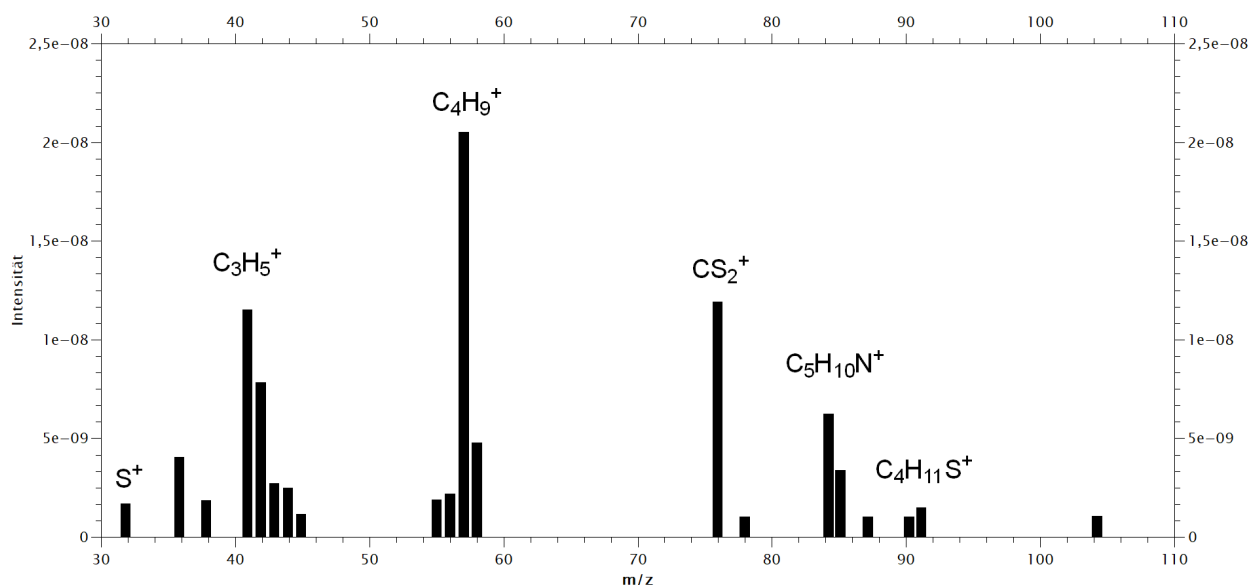
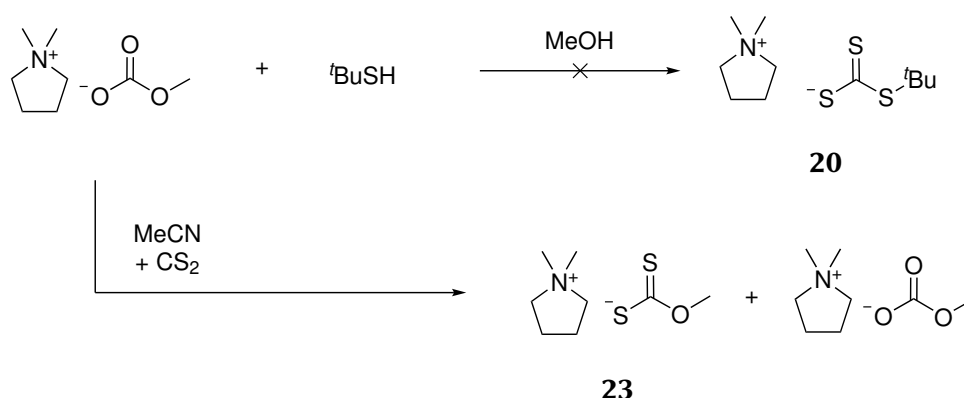


Abbildung 2.24.: Detektierte Massen bei der thermischen Zersetzung von DMPyr[S₂CS^tBu] (**20**) bei 189 °C.

Von DMPyr[S₂CS^tBu] **20** wurden mit einem gekoppelten Quadrupol-Massenspektrometer während der TGA-Messung die flüchtigen Bestandteile untersucht. Dabei wurden verschiedene Fragmente bei der Temperatur des maximalen Ionenstroms (189 °C) detektiert. Diese Fragmente konnten S ($\frac{m}{z} = 32$), Propyl (C₃H₇, $\frac{m}{z} = 43$), Butyl (C₄H₉, $\frac{m}{z} = 57$), CS₂ ($\frac{m}{z} = 76$), Pyrrolidin (C₅H₁₁N, $\frac{m}{z} = 85$) und ^tBuSH ($\frac{m}{z} = 90$) zugeordnet wurden. Diese Daten zeigen, dass das untersuchte *tert*-Butyltrithiocarbonat bei der thermischen Zersetzung in die Edukte CS₂ und ^tBuSH zerfällt. Zudem zerfällt das ^tBuSH weiter in kleinere Alkyleinheiten wie Propyl und Butyl.

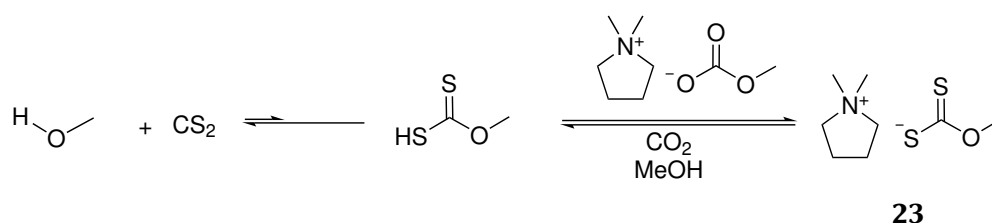
2.2. Versuch der Reindarstellung von DMPyr[S₂COMe]



Schema 2.11: Schematische Darstellung der nicht erfolgreichen Synthese von DMPyr[S₂CS^tBu] **20** in MeOH (oben) und Bildung von DMPyr[O₂COMe] **23** (unten).

Beim Versuch der Darstellung von DMPyr[S₂CS^tBu] **20** in MeOH wurde eine Mischung des gewünschten *tert*-Butyltrithiocarbonat und Methylxanthogenats beobachtet (Schema 2.11). Dies ist insofern verwunderlich, weil Methanol (pK_s (H₂O) = 15.5, pK_s (DMSO) = 29.0)^[206] eine schwächere Säure als ^tBuSH (pK_s (H₂O) = 11.1, pK_s (DMSO) = 17.9)^[207] ist. Daher sollte im Gleichgewicht ^tBuSH deprotoniert und sich das Trithiocarbonat ausbilden. Eine Trennung der beiden Verbindungen konnte aufgrund der ähnlichen Eigenschaften nicht erreicht werden. Der Versuch der Synthese des reinen Methylxanthogenats wurde unter gleichen Bedingungen unter Abwesenheit von ^tBuSH durchgeführt, zeigte aber eine unvollständige Reaktion. Eine Isolierung des Reinstoffs war nicht erfolgreich. Es ist wahrscheinlich, dass bei dieser Reaktion zwei gekoppelte Gleichgewichte vorherrschen. In einem ersten Gleichgewicht bildet Methanol durch Reaktion mit CS₂ Methylxanthogensäure (pK_s (H₂O) = 2.07).^[208] Durch Deprotonierung durch Methylcarbonat - welches als instabile Methylcarbonsäure (berechneter pK_s (H₂O) = 1.7)^[209] zu Methanol und CO₂ zerfällt. Während der Reaktion ist neben einem geringfügigen Farbwechsel des Reaktionsgemischs von farblos zu blassgelb ist keine Gasentwicklung - wie bei der Reaktion zu Dithiocarbamaten oder Trithiocarbonaten - zu beobachten. Die Reaktion ist unter diesen Reaktionsbedingungen nicht erfolgreich.

Durch eine die Reaktionsführung unter erhöhten Temperaturen könnte eventuell eine Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der Produkte erfolgen. Diese Reaktion ist jedoch auf das Methylcarbonat-Anion begrenzt, da Methanol bei der Reaktion frei wird. Methanol entspricht dann dem Alkohol mit der kleinsten Säurekonstante und verhindert damit die Deprotonierungsreaktionen anderer Alkohole unter Ausbildung des Methylxanthogenats. Die Synthese anderer Alkylxanthogenate ist daher an die Substitution der Methylcarbonate durch entsprechende Alkylcarbonate und dem entsprechenden Alkohol als Lösungsmittel gekoppelt. CS_2 kann CO_2 nicht vollständig aus dem Anion $[\text{MeOCO}_2]^-$ verdrängen (Schema 2.12).



Schema 2.12: Schematische Darstellung der Gleichgewichtsreaktionen zur Bildung von Methylxanthogensäure und anschließende Deprotonierung durch Methylcarbonat unter Bildung von DMPyr[S_2COMe] **23**.

Das Methylxanthogenat-Anion konnte mithilfe von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie ESI-Massenspektrometrie identifiziert werden. Da kein Reinstoff erhalten werden konnte und die Isolierung des Xanthogenats als Mischung mit dem Edukt DMPyr[O_2COMe] erfolgte, sind auch die unveränderten Signale des Methylcarbonats zu beobachten.

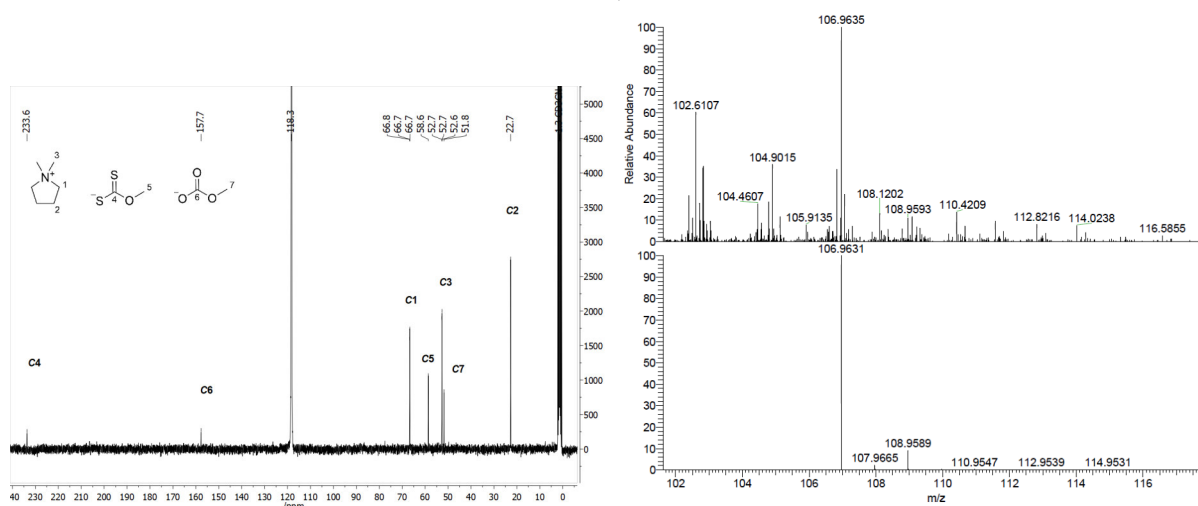


Abbildung 2.25.: ^{13}C -NMR-Spektrum des Gemischs aus DMPyr[O_2COMe] und DMPyr O_2COMe (links) sowie ESI-HRMS von $[\text{O}_2\text{COMe}]^-$ (rechts).

Die Verschiebungen der Signale, die dem Anion $[\text{S}_2\text{COMe}]^-$ zugeordnet werden können liegen im ^1H -NMR-Spektrum bei 3.85 ppm, im ^{13}C -NMR bei 58.6 ppm (S_2COCH_3) und 233.6 ppm (S_2COCH_3) und sind mit den entsprechenden Signalen des literaturbekannten $\text{K}[\text{O}_2\text{COMe}]$ vergleichbar.^[210]

2.3. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine neue Synthesemethode zur Darstellung von ionischen Flüssigkeiten mit *tert*-Butyltrithiocarbonat-Anion **20** - **22** vorgestellt, welche durch Umsetzung von Methylcarbonatsalzen *tert*-Butylthiol und Kohlenstoffdisulfid dargestellt wurden.

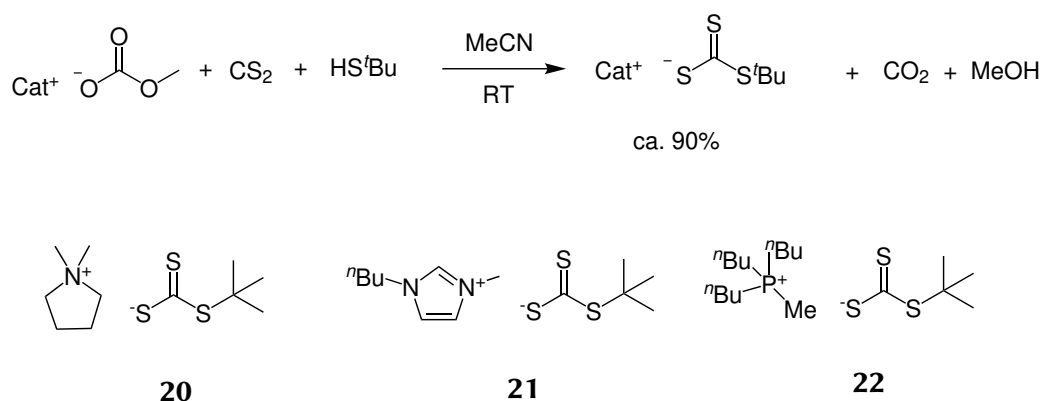


Abbildung 2.26.: Übersicht der in dieser Arbeit synthetisierten ILs **20**, **21** und **22** mit *tert*-Butyltrithiocarbonat-Anion.

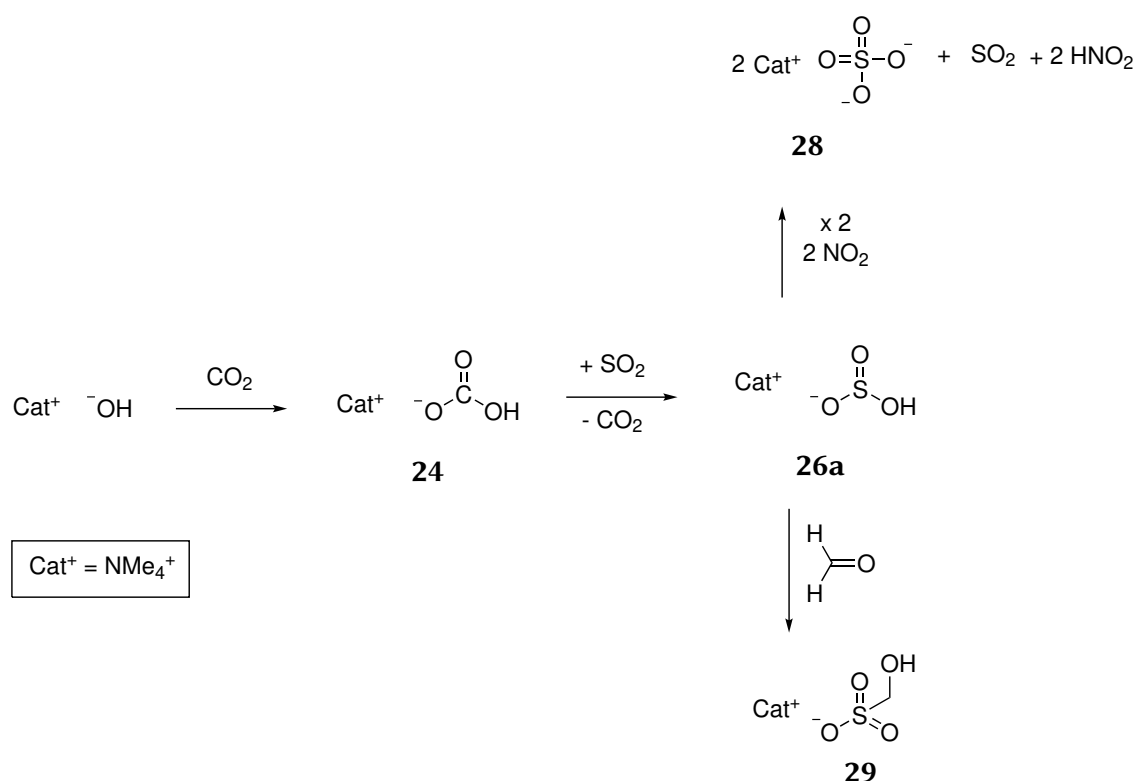
Die Verbindungen wurden mittels ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR-Spektroskopie, Elementaranalysen, thermogravimetrische Analyse und hochaufgelöster ESI-Massenspektrometrie untersucht. Die Schmelz- und Zersetzungstemperaturen offenbarten vor allem den Einfluss des Kations.

DMPyr $[\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu}]$ **20** zeigte eine Schmelztemperatur von 105 °C und eine Zersetzungstemperatur von 147 °C. Die Verbindungen BMIM $[\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu}]$ **21** und $\text{P}^n\text{Bu}_3\text{Me}[\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu}]$ **22** haben mit Schmelztemperaturen von ca. 50 °C und Zersetzungstemperaturen von 150 °C bzw. 180 °C einen deutlich größeren Temperaturbereich in denen sie als Flüssigkeiten unzersetzt vorliegen.

DMPyr $[\text{O}_2\text{COMe}]$ **23** wurde im Rahmen einer Nebenreaktion bei der Darstellung von DMPyr $[\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu}]$ **20** in MeOH beobachtet. Diese Synthesemethode ließ sich nicht auf die Reindarstellung des Xanthogenatsalzes DMPyr $[\text{O}_2\text{COMe}]$ **23** erweitern.

3. Exkurs: Beiträge zur Anionenchemie von ILs zur Absorption reaktiver Schadgase

Sogenannte *Supported ionic liquid phase* (SILP) Materialien zeichnen sich dadurch aus, dass eine ionische Flüssigkeit auf einem Trägermaterial immobilisiert ist. So können die Vorteile der ionischen Flüssigkeiten (geringe Flüchtigkeit, chemische Stabilität, etc.), mit denen eines festen, porösen Trägermaterials (große, aktive Oberfläche) kombiniert werden.^[211] Die nachfolgend diskutierten Verbindungen könnten auf solche Oberflächen aufgebracht und zur Reinigung von Raumluft von gesundheitsschädlichen Gasen wie SO₂, NO₂ oder Formaldehyd verwendet werden. In der eigenen Arbeitsgruppe konnte bereits anhand von *N*-Heterocyclischen Carbenen (NHC) und *N*-Heterocyclischen Olefinen (NHO) gezeigt werden, dass diese mit CO₂ und SO₂ zu zwitterionischen Imidazolium-Carboxylaten und -Sulfinaten reagieren.^[212] Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde im Rahmen dieser Arbeit die Anionenchemie von geeigneten potentiellen ionischen Flüssigkeiten bezüglich der Reaktivität mit CO₂, SO₂, NO₂ und Formaldehyd untersucht. Die Wechselwirkung von Imidazolium-Kationen und CO₂ bzw. SO₂ wurde bereits von FINGER *et al.* anhand der Bildung von NHC-CO₂- oder NHC-SO₂-Addukten untersucht.^[212]



Schema 3.13: Übersicht der Reaktionen von Hydrogencarbonat mit SO₂ sowie Hydrogensulfit mit NO₂ und Formaldehyd ausgehend vom Modell-Kation Tetramethylammonium .

Um Anion-Kation-Wechselwirkungen weitgehend auszuschließen wurde die Anionenchemie anhand des unreaktiven Tetramethylammonium als Modell-Kation untersucht. Dazu wurde $\text{NMe}_4[\text{OH}]$ mit CO_2 zum entsprechenden Hydrogencarbonat umgesetzt. Durch das Einleiten von gasförmigem SO_2 in eine wässrige Lösung von $\text{NMe}_4[\text{HCO}_3]$ **24** sollte $\text{NMe}_4[\text{HSO}_3]$ **26a** synthetisiert werden, welches über eine Redoxreaktion in der Lage sein sollte NO_2 sowie über die sogenannte *Bisulfit*-Reaktion Formaldehyd zu binden. Schema 3.13 zeigt eine Übersicht über diese Reaktionen auf Basis des Tetramethylammonium Kations.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden die Verbindungen $\text{NMe}_4[\text{HCO}_3]$ **24**, $(\text{NMe}_4)_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ **26**, $(\text{NMe}_4)_2[\text{SO}_4]$ **28** und $\text{NMe}_4[\text{SO}_3\text{CH}_2\text{OH}]$ **29** dargestellt.

Desweiteren wurde die Gleichgewichtsreaktion von BMIM- CO_2 mit Wasser zu BMIM $[\text{HCO}_3]$ **25** untersucht, sowie die Reaktion von EMIM $[\text{O}_2\text{COME}]$ mit SO_2 zu EMIM $_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ **27**. Ein Überblick der dargestellten Verbindungen ist in Abbildung 3.27 gezeigt.

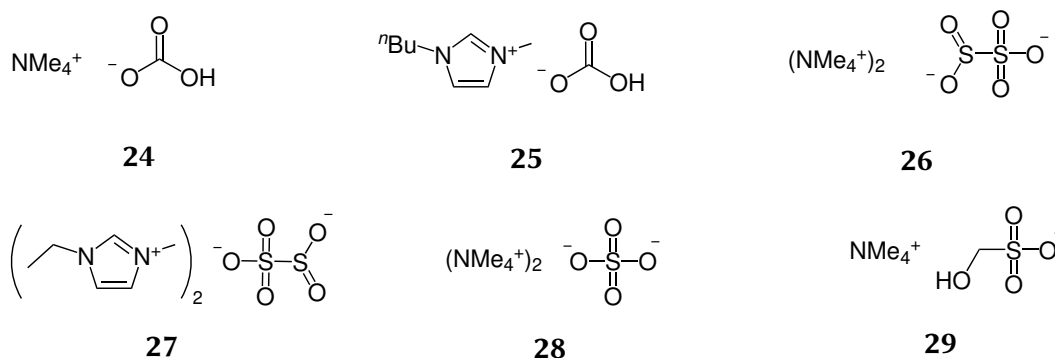


Abbildung 3.27.: Übersicht der in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen $\text{NMe}_4[\text{HCO}_3]$ **24**, BMIM $[\text{HCO}_3]$ **25**, $(\text{NMe}_4)_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ **26**, EMIM $_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ **27**, $\text{NMe}_4[\text{SO}_4]$ **28** und $\text{NMe}_4[\text{SO}_3\text{CH}_2\text{OH}]$ **29**, die durch die entsprechenden Reaktionen mit CO_2 , SO_2 , NO_2 oder Formaldehyd erhalten wurden.

Im Allgemeinen liegt die Triebkraft der jeweiligen Reaktionen mit den gasförmigen Anhydriden (CO_2 , SO_2 , NO_2) - die in wässriger Umgebung die Säuren H_2CO_3 , H_2SO_3 und $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$ bilden - darin, dass „die stärkere Säure eine schwächere aus ihrem Salz vertreibt“.^[213] Die Reaktionen sind dementsprechend stark pH-abhängig.

Die Reaktionen wurden stets so gestaltet, dass das entsprechende Gas in die entsprechende wässrige Lösung der Ausgangsverbindung geleitet wurde. Im Fall von Formaldehyd wurde eine 30%-ige wässrige Lösung zu der entsprechenden Hydrogensulfit-Lösung gegeben. Die Ergebnisse, Reaktionsführung und Charakterisierung werden in den einzelnen Teilabschnitten genauer erläutert.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale der entsprechenden Verbindungen, die dem NMe_4 -Kation zugeordnet werden können zeigen für dieses Kation typische chemische Verschiebungen und Kopplungen. Die verschiedenen untersuchten Anionen haben dabei keinen Einfluss (vgl. Tabelle 3.8). Das NMe_4 -Signal in den entsprechenden ^{13}C -NMR-Spektren von allen Verbindungen mit Tetramethylammonium-Kation (**24-29**) zeigen eine ^{13}C - ^{14}N -Kopplung mit einer Kopplungskonstante von 3.9 Hz. Diese liegen in der gleichen Größenordnung wie die Kopplungen der Methyleinheiten der Dimethylpyrrolidiniumdithiocarbamate, die in Abschnitt 1 beschrieben wurden. Dies ist mit der symmetrischen Ladungsverteilung am ^{14}N -Kern sowie dem Feldgradienten nahe Null zu erklären, da dies die schnelle *Quadrupol*-Relaxation verzögert und dadurch eine ^{13}C - ^{14}N -Kopplung detektiert werden kann.^[171,172] Im Folgenden werden jeweils die Signale der Anionen der NMe_4 -Salze der einzelnen Verbindungen diskutiert.

Tabelle 3.8.: Chemische Verschiebungen der Signale in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren in DMSO-d_6 bei Raumtemperatur.

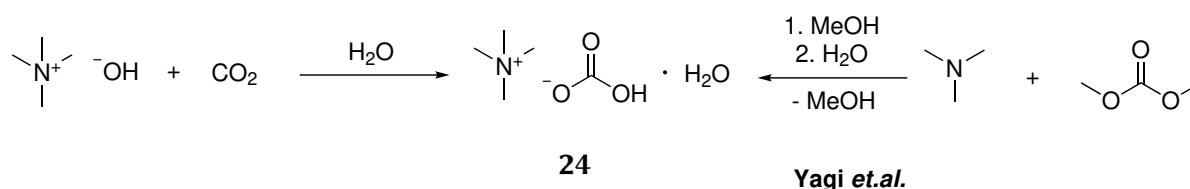
Verbindung	^1H -NMR (300 MHz)/ppm	^{13}C -NMR (75 MHz)/ppm
$\text{NMe}_4[\text{HCO}_3]$ 24	3.09 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_4$)	54.8 (t, $\text{N}(\text{CH}_3)_4$), 158.8 (s, HCO_3)
$\text{NMe}_4[\text{HSO}_3]$ 26a	3.09 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_4$), 9.90 (s(br), HSO_3)	54.8 (t, $\text{N}(\text{CH}_3)_4$)
$(\text{NMe}_4)_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ 26b	3.10 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_4$)	54.3 (t, $\text{N}(\text{CH}_3)_4$)
$\text{NMe}_4[\text{SO}_3\text{CH}_2\text{OH}]$ 29	3.09 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_4$)	54.9 (t, $\text{N}(\text{CH}_3)_4$), 75.2 (s, $\text{SO}_3\text{CH}_2\text{OH}$)

3.1. Beschreibung von Tetramethylammoniumhydrogencarbonat (**24**)

$\text{NMe}_4[\text{HCO}_3]$ **24** wurde 1993 durch Reaktion von Trimethylamin mit Dimethylcarbonat und anschließender Hydrolyse dargestellt.^[214] Durch Elektrolyse des erhaltenen Hydrogencarbonats wurde Tetramethylammoniumhydroxid erhalten.^[214]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Reaktion von NMe_4OH mit CO_2 zur Bildung des entsprechenden Hydrogencarbonats untersucht. Die Triebkraft stellt die Umwandlung einer starken in eine schwache Base dar.

Tetramethylammoniumhydroxid wurde durch die Reaktion mit CO_2 in Tetramethylammoniumhydrogencarbonat $\text{NMe}_4[\text{HCO}_3]$ **24** überführt (Schema 3.14).



Schema 3.14: Darstellung von NMe_4HCO_3 **24** durch Reaktion von NMe_4OH mit CO_2 (links) und nach YAGI et. al. (rechts).^[214]

Es wurde gasförmiges CO_2 - dass durch das Verdampfen von Trockeneis erhalten wurde - in eine wässrige Lösung von NMe_4OH eingeleitet und nach beendeter Reaktion im Feinvakuum getrocknet.

Das erhaltene farblose, stark hygroskopische Pulver wurde mittels ^1H -, ^{13}C -NMR-spektroskopisch, elementaranalytisch und anhand geeigneter farbloser Kristalle, die aus einer mit Diethylether überschichteten methanolischen Lösung erhalten wurden, röntgenkristallographisch untersucht. Die elementaranalytische Untersuchung legt nahe, dass trotz Trocknung am Feinvakuum noch ca. ein Molekül Wasser in Form von Kristallwasser gebunden ist (vgl. Tabelle 3.9).

Tabelle 3.9.: Vergleich der elementaranalytischen Werte von NMe_4HCO_3 **24** mit den theoretischen Werten, für NMe_4HCO_3 und $\text{NMe}_4\text{HCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	C-Gehalt /%	H-Gehalt /%	N-Gehalt /%
gef.	39.82	10.25	9.37
ber. (NMe_4HCO_3)	44.43	9.69	10.36
Abweichung	4.61	0.56	0.99
ber. ($\text{NMe}_4\text{HCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	39.21	9.87	9.14
Abweichung	0.61	0.38	0.23

Die ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 158.8 ppm. Dieses entspricht der chemischen Verschiebung des C-Atoms des Hydrogencarbonats und stimmt mit den Literaturdaten für HCO_3 in $\text{NMe}_4[\text{HCO}_3]$ überein.^[181] Das Proton des HCO_3 wurde ^1H -NMR-spektroskopisch nicht detektiert.

Der Komplex kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P 2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein NMe_4 -Kation und ein HCO_3 -Anion. Dabei konnte jedoch kein Kristallwasser nachgewiesen werden, wie die elementaranalytische Untersuchung suggeriert.

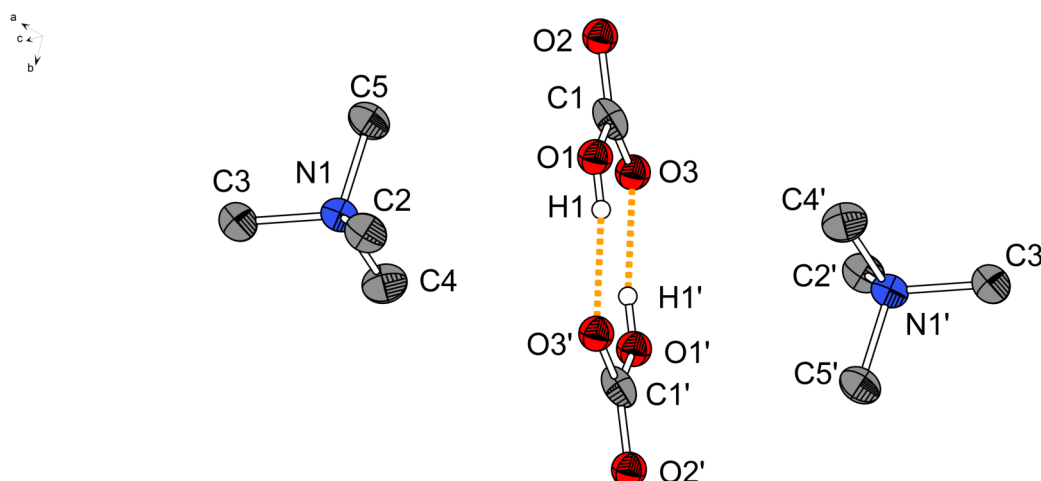
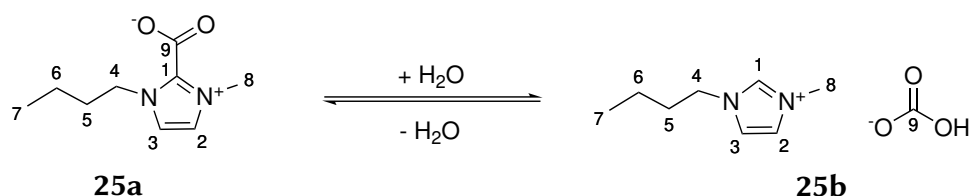


Abbildung 3.28.: Molekülstruktur von $\text{NMe}_4[\text{HCO}_3]$ **24** im Festkörper und Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen von zwei Hydrogencarbonaten untereinander. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffe sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / °: O1-C1: 1.349(3), O1-H1: 0.78(4), O2-C1: 1.229(3), O3-C1: 1.272(3), N1-C2: 1.489(3), N1-C4: 1.503(3), C1-O1-H1: 113(2), O2-C1-O3: 125.0(2), O2-C1-O1: 117.8(2), O3-C1-O1: 117.2(2), C2-N1-C4: 109.30(18).

Jeweils zwei Anionen bilden Wasserstoffbrückenbindungen untereinander aus, da jedes Hydrogencarbonat als Donor und Akzeptor wirken kann. Die Wasserstoffbrückenbindungslängen sind mit O1-O3': 2.595(3) Å, (O1-H1: 0.78(4) Å, O3'-H1: 1.82(4) Å) in Einklang mit vergleichbaren Werten von $[\text{N}^n\text{Pr}_4][\text{HCO}_3]$ (O1-O3': 2.624(2) Å, O1-H1: 0.87(2) Å, O3'-H1: 1.75(2) Å).^[215] Die Molekülstruktur weist signifikante Ähnlichkeiten mit der Festkörperstruktur von $\text{N}^n\text{Pr}_4[\text{HCO}_3]$ ^[215] und $[\text{NEt}_4][\text{HCO}_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ^[216] auf, wobei im Vergleich zu letztgenannter Verbindung kein Kristallwasser und daher auch kein Netzwerk bestehend aus dem Kristallwasser und dem Hydrogencarbonat ausgebildet wird.^[215,216]

3.2. Versuch der Reindarstellung von $\text{BMIM}[\text{HCO}_3]$ (**25**)



Schema 3.15: Schematische Darstellung des Gleichgewichts von BMIM-CO_2 **25a** und $\text{BMIM}[\text{HCO}_3]$ **25b**.

Es wurde versucht 1-*n*-Butyl-3-Methylimidazoliumhydrogencarbonat **25** als Reinstoff darzustellen. Dies wurde durch Hydrolyse des bekannten 1-Butyl-3-Methylimidazolium-2-carboxylats **25a** (BMIM-CO₂) versucht. Da es sich hierbei um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, wurde jedoch nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemischs ein Gemisch aus BMIM-CO₂ **25a** und BMIM[HCO₃] **25b** erhalten. Eine solche Gleichgewichtsreaktion (vgl. Schema 3.15) wurde bereits in der Literatur anhand der Reaktion von Imidazolium-Methylcarbonaten bzw. -Hydrogencarbonaten zu den entsprechenden Imidazolium-2-carboxylaten diskutiert.^[160]

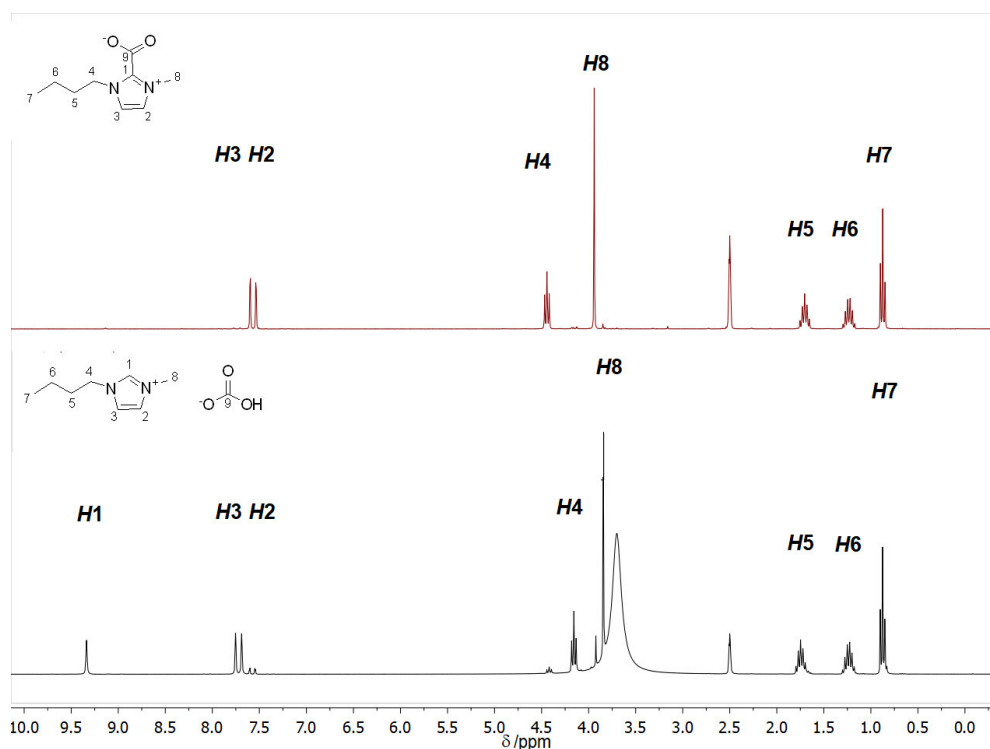


Abbildung 3.29.: ¹H-NMR-Spektren (DMSO-*d*₆, 300 MHz) von BMIM-CO₂ **25a** (oben) und BMIM-HCO₃ **25b** (unten).

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren dieser Reaktion zeigten stets ein Gemisch aus BMIM-CO₂ **25a** und BMIM[HCO₃] **25b**. Dabei reagiert trotz eines Überschusses Wasser BMIM-CO₂ **25a** nicht komplett zu BMIM[HCO₃] **25b**, was vor allem im ¹H-NMR-Spektrum deutlich wird, da noch geringe Spuren von BMIM-CO₂ **25a** neben Wasser detektiert wurde (vgl. Abbildung 3.29). Die Protonensignale der CH-Gruppen des Imidazolrings verschieben sich im ¹H-NMR-Spektrum dadurch geringfügig ins Tieffeld, wohingegen die *N*-gebundenen CH₂ bzw. CH₃-Gruppen (**H4**, **H8**) ins Hochfeld verschoben werden (vgl. Abbildung 3.29 und Tabelle 3.10). Die entsprechenden Kohlenstoffsignale in den ¹³C-NMR-Spektren verhalten sich auf die gleiche Weise (vgl. Abbildung 3.30 und Tabelle 3.10).

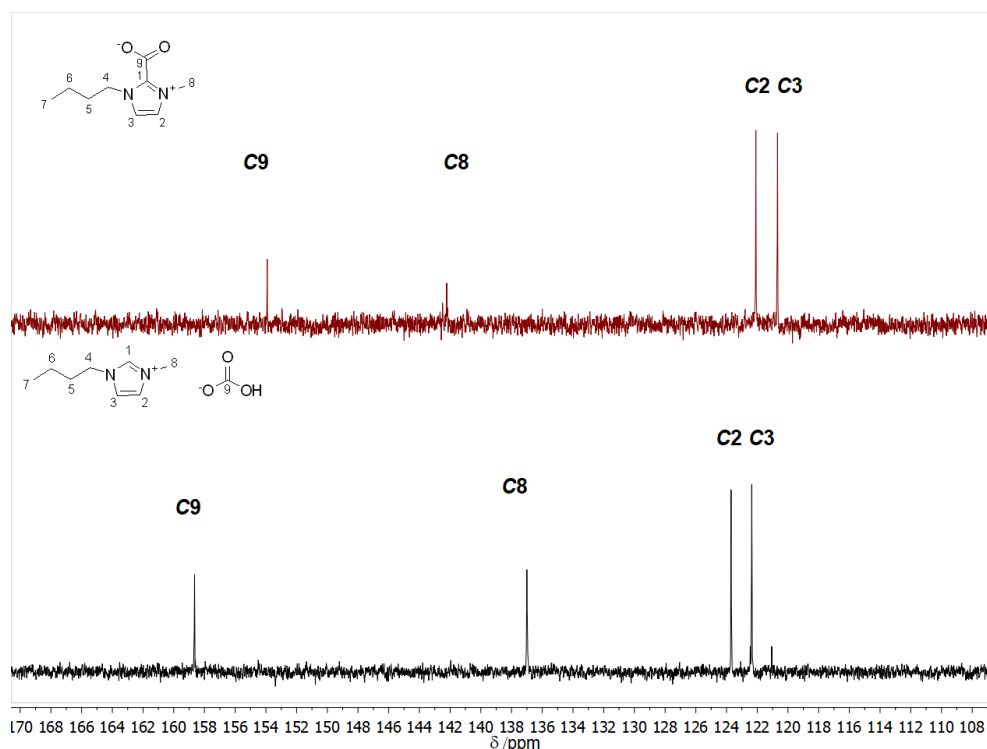


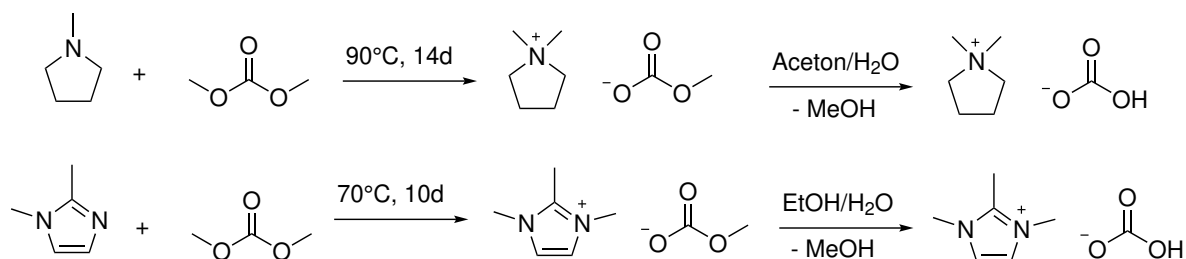
Abbildung 3.30.: Ausschnitt aus ^{13}C -NMR-Spektren ($\text{DMSO}-d_6$, 75 MHz) von BMIM- CO_2 **25a** (oben) und BMIM[HCO_3] **25b** (unten).

Versuche zur Isolierung der entsprechenden Reinverbindung waren nicht erfolgreich. Beim Versuch BMIM[HCO_3] **25b** zu trocknen, konnte die Rückreaktion zu BMIM- CO_2 **25a** beobachtet werden. Die entsprechenden Signale von BMIM- CO_2 **25a** und BMIM[HCO_3] **25b** sind in Tabelle 3.10 zusammengefasst.

Tabelle 3.10.: Zusammenfassung der chemischen Verschiebungen ausgewählter Atome in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von BMIM- CO_2 **25a** und BMIM- HCO_3 **25b**.

Verbindung	δ ^{13}C -NMR (75 MHz) /ppm				δ ^1H -NMR (300 MHz) /ppm				
	C9	C1	C2	C3	H1	H2	H3	H4	H8
BMIM- CO_2 25a	153.9	142.2	122.1	120.7	-	7.54	7.59	4.44	3.92
BMIM[HCO_3] 25b	158.6	137.0	123.7	122.4	9.34	7.75	7.69	4.16	3.84

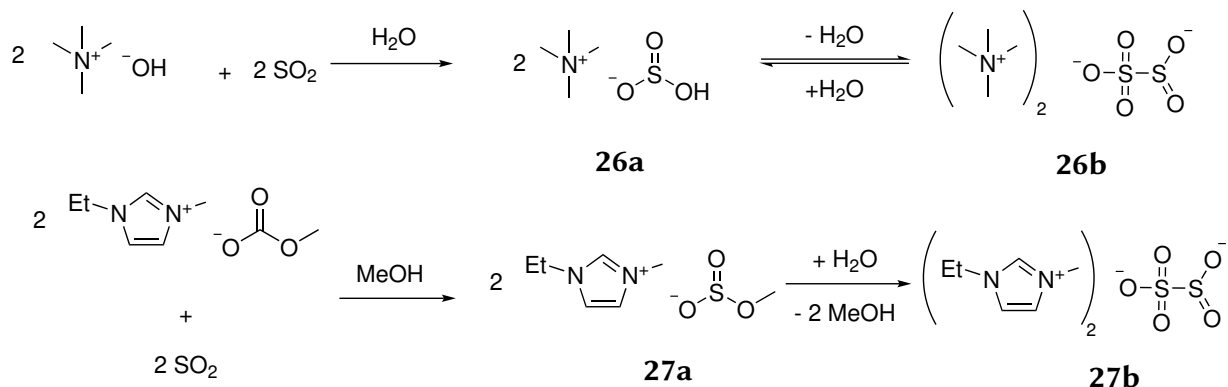
Eine Synthese von 1,2,3-Trialkylimidazolium- oder Dimethylpyrrolidiniumhydrogencarbonat ausgehend von der Methylcarbonatrouten wurde 2010 ROGERS *et al.* veröffentlicht. Die in dieser Publikation behandelten Imidazolium-Verbindungen unterliegen nicht der beschriebenen Gleichgewichtsreaktion, da das azideste Proton des Imidazoliums mit einer Alkyleinheit geschützt wurde (vgl. Schema 3.16).^[39]



Schema 3.16: Darstellung von 1,2,3-Trialkylimidazolium- oder Dimethylpyrrolidiniumhydrogencarbonat nach ROGERS *et. al.*^[39]

3.3. Darstellung von $(\text{NMe}_4)_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ (**26**)/ $(\text{EMIM})_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ (**27**)

In einer weiteren Reaktion wurde eine wässrige Lösung $\text{NMe}_4\text{OH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ mit einem Überschuss von gasförmigem SO_2 umgesetzt. Dies führt zur Bildung von $\text{NMe}_4[\text{HSO}_3]$ **26a** bzw. des entsprechenden Anhydrids $(\text{NMe}_4)_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ **26b**, welches beim Entfernen des Lösungsmittels unter Abspaltung von Wasser erhalten wird (vgl. Schema 3.17). Bei der Reaktion einer 30%-igen methanolischen Lösung von $\text{EMIM}[\text{O}_2\text{COME}]$ mit SO_2 wurde ebenso die Bildung eines S_2O_5 -Dianions beobachtet, wobei in diesem Fall Methanol statt Wasser beim Eindampfen entfernt wurde.

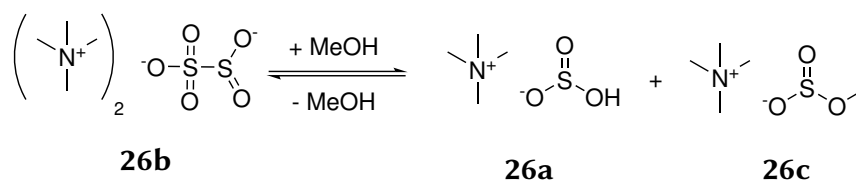


Schema 3.17: Darstellung von $(\text{NMe}_4)_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ **26b** und $(\text{EMIM})_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ **27b**.

Die Reaktionen von $\text{NMe}_4[\text{HSO}_3]$ **26a** zu $(\text{NMe}_4)_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ **26b** kann als Gleichgewichtsreaktionen verstanden werden. Diese sind abhängig vom gewählten protischen Lösungsmittel wie Wasser oder Methanol und führen zu dem entsprechenden Hydrogensulfit **26a** oder Methylsulfit **26c** und Hydrogensulfit **26a** (vgl. Schema 3.18). Diese Gleichgewichtsreaktion ist für Alkalimetallhydrogensulfite literaturbekannt.^[213]

Im Fall von $\text{EMIM}[\text{O}_2\text{SOMe}]$ **27a** bzw. $(\text{EMIM})_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ **27b** muss für eine Kondensationsreaktion eine geeignete Protonenquelle wie Wasser vorhanden sein. Dadurch kommt es zu einer Hydrolyse des Methylsulfits zu Hydrogensulfit und bei der Trocknung der Verbindung zur Kondensation. So wurde in den ^1H -NMR-Spektren von $(\text{EMIM})_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ **27b**, welches bei 70°C im Feinvakuum getrocknet wurde, stets ein Signal bei 3.18 ppm detektiert, das dem entsprechenden Methylsulfit **27a** zugeordnet werden kann. Dieses Signal mit einem Integral von 0.5 entspricht einem 17%-igen Restanteil von $\text{EMIM}[\text{O}_2\text{SOMe}]$ **27a** an der Zusammensetzung des Produktgemisches (vgl. Abbildung 3.31). Im ^{13}C -NMR-Spektrum wurde das entsprechende Signal der Methylgruppe nicht detektiert. Es war nicht möglich, den Anteil von $\text{EMIM}[\text{O}_2\text{SOMe}]$ **27a** in dem erhaltenen Produktgemisch zu verringern.

Bei ESI-massenspektrometrischen Untersuchungen von $(\text{NMe}_4)_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ **26b** in Methanol konnte Methylsulfit bei $\frac{m}{z} = 94.9808$ (94.9808 , $\text{CH}_3\text{SO}_3 = \text{CH}_3\text{OSO}_2^-$) nachgewiesen werden. Dies ist auf die Reaktion von $(\text{NMe}_4)_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ **26b** mit Methanol zu $\text{NMe}_4[\text{HSO}_3]$ **26a** und $\text{NMe}_4\text{MeSO}_3$ **26c** zurückzuführen (vgl. Schema 3.18).



Schema 3.18: Schematische Darstellung des lösungsmittelabhängigen Gleichgewichts zwischen $(\text{NMe}_4)_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ **26b**, $\text{NMe}_4[\text{HSO}_3]$ **26a** und $\text{NMe}_4\text{MeSO}_3$ **26c**.

Es wurden Einkristalle der Verbindung $(\text{EMIM})_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ **27b** aus einer MeCN-Lösung erhalten (vgl. Abbildung 3.32). Diese Einkristallstrukturanalyse wurde von LARS FINGER im Rahmen seiner Dissertation gelöst, wurde jedoch bisher nicht diskutiert.^[217] $(\text{EMIM})_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ **27b** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ als farblose Blöcke. Die Bindungslängen und -winkel des Kations sind in derselben Größenordnung wie entsprechende literaturbekannte Verbindungen wie 1-Ethyl-3-methylimidazoliumiodid und werden aus diesem Grund nicht näher diskutiert.^[218] Das S_2O_5 -Dianion wurde bisher in $\text{M}_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Na}$ oder NH_4) und als Ligand eines Eisenkomplexes kristallographisch beschrieben.^[219–222] Die entsprechenden Bindungslängen und -winkel des $[\text{S}_2\text{O}_5]$ -Dianions liegen in der gleichen Größenordnung. Dabei ist die S-S-Bindung, wie für das $[\text{S}_2\text{O}_5]$ -Dianion typisch, mit einer Bindungslänge von $2.2014(6) \text{ \AA}$ sehr lang (S-S ($\text{K}_2[\text{S}_2\text{O}_5]$): $2.2194(9) \text{ \AA}$,^[219] S-S Einfachbindung 2.08 \AA ^[213]).

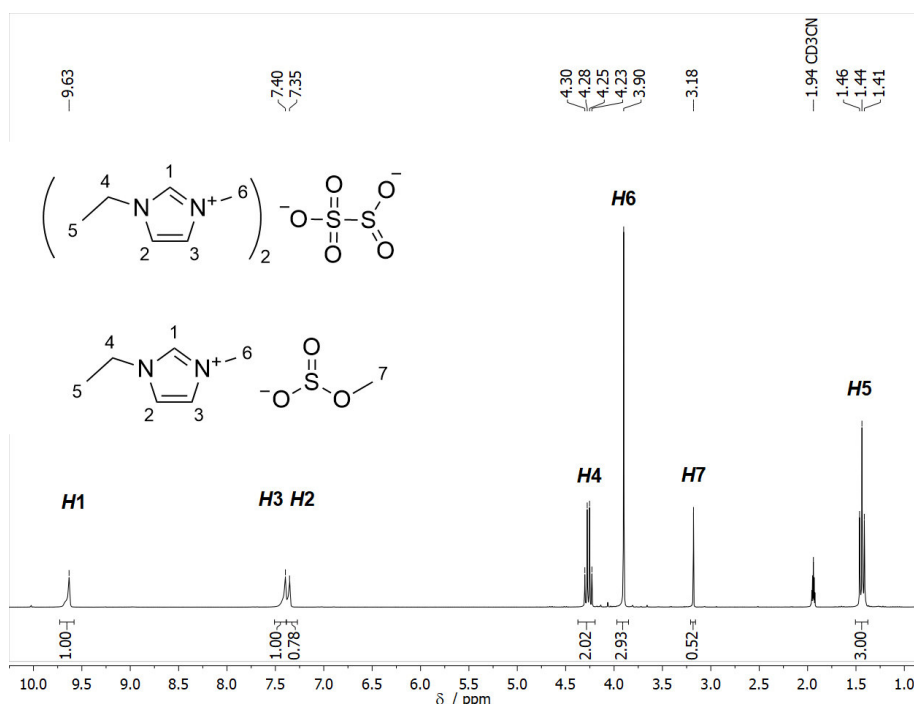


Abbildung 3.31.: ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{EMIM})_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ **27b** in CD_3CN , in welchem das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 3.18 ppm der Methylsulfit-Gruppe von $\text{EMIM}[\text{O}_2\text{SOMe}]$ **27a** zugeordnet werden kann.

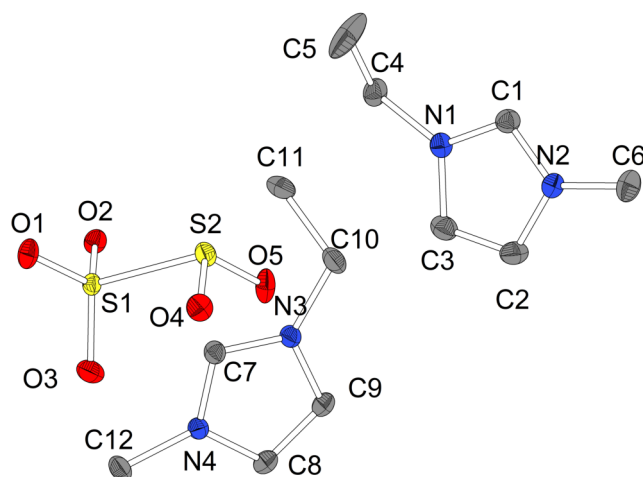


Abbildung 3.32.: Molekülstruktur von $(\text{EMIM})_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ **27b** im Festkörper. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / °: C1-N2: 1.327(2), C1-N1: 1.330(2), C2-C3: 1.349(3), O1-S1: 1.464(1), O2-S1: 1.468(1), O3-S1: 1.451(1), O4-S2: 1.493(1), O5-S2: 1.490(1), S1-S2: 2.201(1), O3-S1-O1: 113.5(1), O3-S1-O2: 112.7(1), O3-S1-S2: 106.9(1), O4-S2-S1: 100.5(1), O1-S1-S2-O4: 67.0(1), O1-S1-S2-O5: 178.7(1).

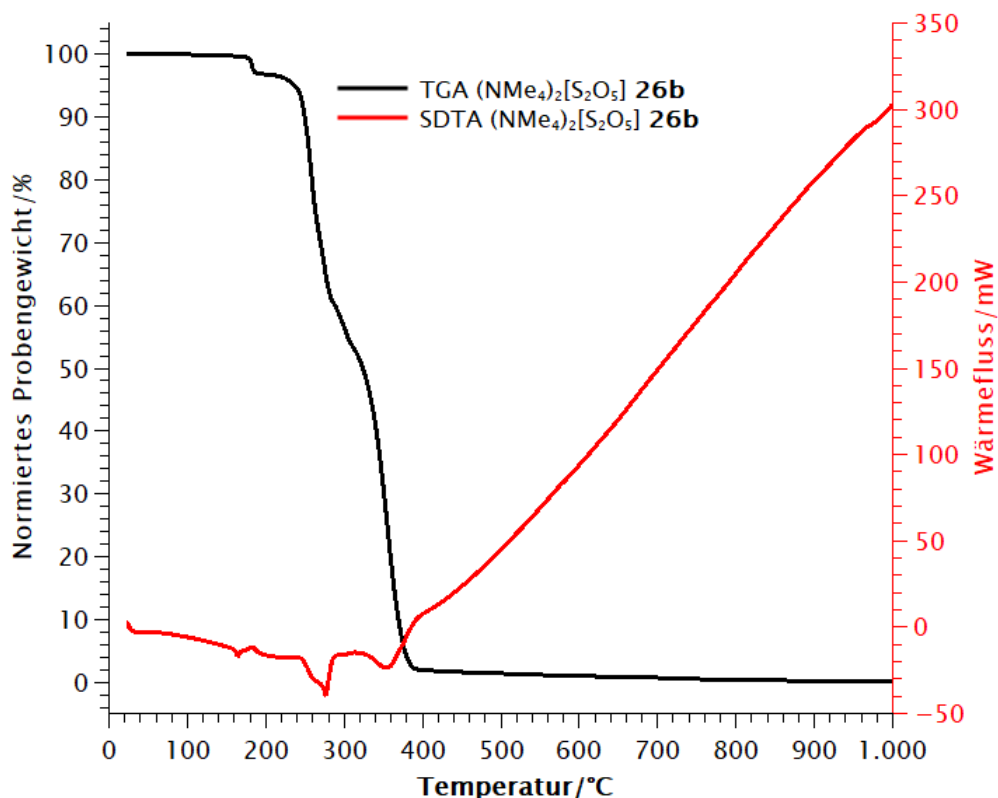
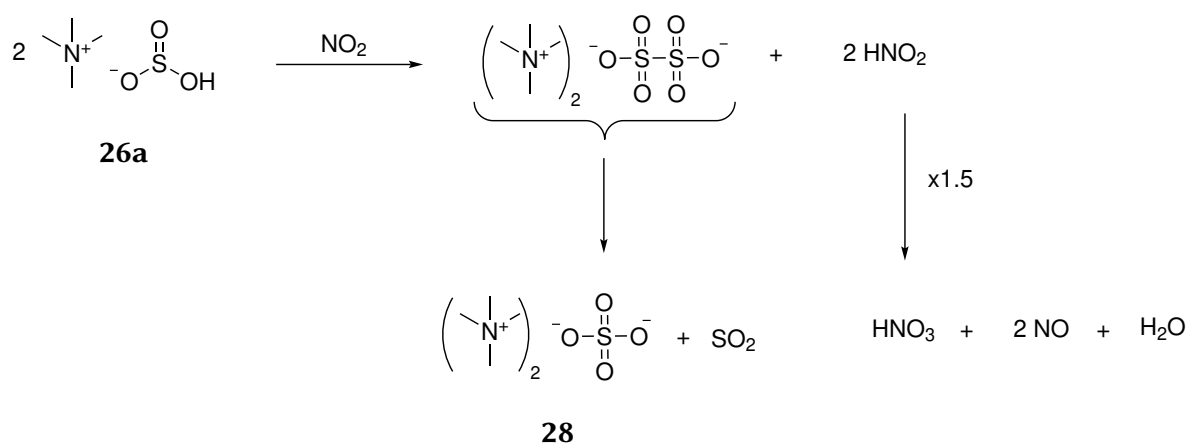


Abbildung 3.33.: TGA- (schwarz) und SDTA (rot)-Kurven von $(\text{NMe}_4)_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ **26b**.

Um zu prüfen, ob $(\text{NMe}_4)_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ **26b** unter erhöhten Temperaturen SO_2 abspaltet und das $[\text{S}_2\text{O}_5]$ -Dianion in ein SO_3 -Dianion überführt werden kann, wurde die Verbindung thermogravimetrisch untersucht (vgl. Abbildung 3.33). Der 3%-Abbau wurde bei 187 °C ermittelt und kann auf Reste von Kristallwasser zurückgeführt werden. Ab 230 °C zersetzt sich die Probe einstufig. Es können bei genauer Betrachtung zwischen 282 °C und 330 °C eine etwas geringere Steigung ausgemacht werden, wobei jedoch nicht von einem Plateau bzw. einem zweistufigen Abbau gesprochen werden kann. Der Massenabbau in diesem Bereich liegt bei 40-50%, kann jedoch keinem möglichen Zwischenprodukt zugeordnet werden. Dieser Abbau entspricht bereits dem mehr als doppelt so großen Anteil von SO_2 (22%). Da es sich um eine rein organische Verbindung handelt, wird diese wie erwartet ohne Rückstand zersetzt. Eine thermolytische Abspaltung von SO_2 konnte in der Literatur für $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ im Bereich von 80-180 °C nachgewiesen werden.^[223] Eine analoge Abspaltung von SO_2 (22% von $\text{M}((\text{NMe}_4)_2[\text{S}_2\text{O}_5])$ **26b**)) ist aus den thermogravimetrischen Daten nicht ersichtlich.

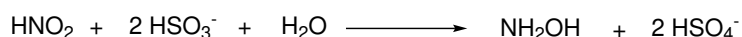
3.4. Darstellung von Bis-Tetramethylammoniumsulfat (28)

$\text{NMe}_4[\text{HSO}_3]$ **26a** wurde zudem auf die Fähigkeit geprüft, Stickoxide in Form von NO_2 zu binden. Dazu wurde gasförmiges NO_2 in eine wässrige Lösung von $\text{NMe}_4[\text{HSO}_3]$ **26a** geleitet. NO_2 reagiert in Wasser unter Disproportionierung zu HNO_3 und NO .^[213] Hydrogensulfit ist bekannt für seine reduzierende Eigenschaft, wohingegen NO_2 ein starkes Oxidationsmittel ist.^[213] Aufgrund dessen wird bei dieser Reaktion Hydrogensulfit zu Sulfat oxidiert, während das NO_2 bzw. deren wässrige Lösung HNO_3 zu HNO_2 reduziert wird.^[213]



Schema 3.19: Reaktion von $\text{NMe}_4[\text{HSO}_3]$ **26a** mit NO_2 zu $\text{NMe}_4[\text{SO}_4]$ **28**.

Das bei der in Schema 3.19 gezeigten Reaktion entstandene HNO_2 wird durch HSO_3 zu Hydroxylamin reduziert (Schema 3.20).^[213]



Schema 3.20: Reduktion von salpetriger Säure zu Hydroxylamin.^[213]

Bei dem Einleiten von gasförmigem NO_2 (rotbraun) wurde dieses entfärbt. Es konnte weiterhin eine Gasentwicklung sowie Exothermie beobachtet werden, was auf die Bildung von SO_2 zurückzuführen ist. Nach vollendeter Reaktion zeigt pH-Papier eine stark saure Reaktion des Reaktionsgemischs. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde anschließend qualitativ auf die vorhandenen Ionen SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , NO_2^- und NO_3^- untersucht. Untersuchungen auf Hydroxylamin wurden nicht durchgeführt. Durch Zugabe einer salzsauen Lösung von BaCl_2 wurde ein farbloser Niederschlag erhalten, welcher nicht in konz. Salzsäure, jedoch in konz. Schwefelsäure löslich war. Dies lässt auf das Vorliegen von Sulfat schließen. Auf in der Probe enthaltenes Nitrit deuten die Entfärbung einer KMnO_4 -Lösung sowie eine Reaktion mit dem LUNGEs-Reagenz, welches auch ohne Zugabe von elementarem Zink reagiert.

Jedoch erhöht die Zugabe von Zinkpulver die Farbintensität der Reaktion deutlich (Abbildung 3.34). Eine positive Ringprobe - nach Entfernen des Nitrits durch Harnstoff - weist auf Nitrat hin. Durch die Zugabe von NO_2 im Überschuss und der damit verbundenen Hydrolyse sowie den zuvor genannten Zusammenhängen, wurde die Anwesenheit von Nitrat neben Nitrit nachgewiesen.

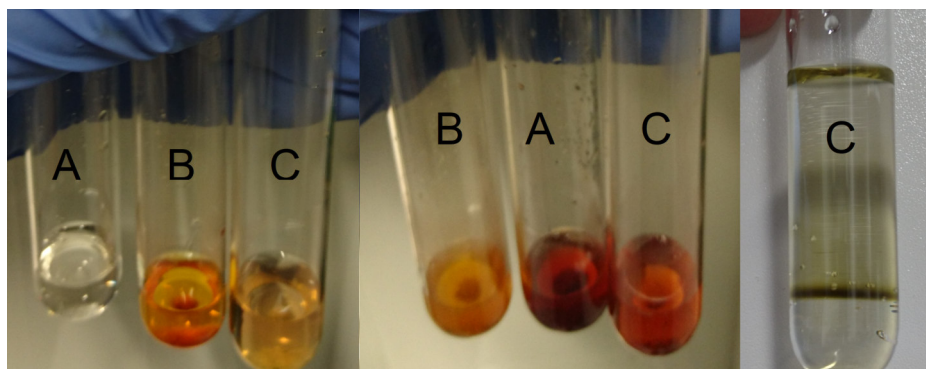
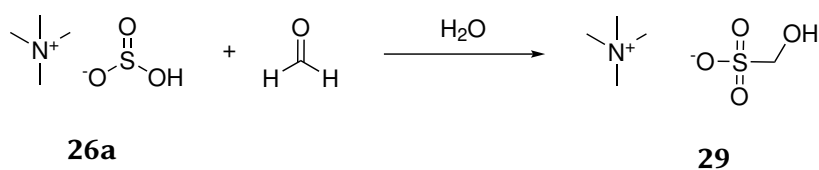


Abbildung 3.34.: Links: LUNGES-Reaktion von NaNO_3 (A) und NaNO_2 (B) und Probe des Reaktionsgemisches (C) vor (links) und nach (mitte) der Zugabe von Zink-Pulver, Rechts: Nachweis auf Nitrat mittels „Ringprobe“ einer Probe des Reaktionsgemisches (rechts).

3.5. Darstellung von Tetramethylammonium(hydroxymethan)sulfonat (29)

Bei der Reaktion von $\text{NMe}_4[\text{HSO}_3]$ **26a** mit Formaldehyd bildet sich durch die sogenannte *Bisulfit-Reaktion*, einer Additionsreaktion, das entsprechende Hydroxymethansulfonat **29** (vgl. Schema 3.21). Dazu wurde zu einer wässrigen Lösung $\text{NMe}_4[\text{HSO}_3]$ **26a** ein Überschuss einer 30%-igen wässrigen Formaldehydlösung gegeben. Nach einer Reaktionszeit von zwölf Stunden wurde das Reaktionsgemisch im Feinvakuum getrocknet. Es ist weithin bekannt, dass Hydrogensulfit in der *Bisulfit-Reaktion* in der Lage ist, mit Formaldehyd zu reagieren und dieses so als Hydroxymethansulfonat zu binden.^[224]



Schema 3.21: Reaktion von $\text{NMe}_4[\text{HSO}_3]$ **26a** mit Formaldehyd zu $\text{NMe}_4[\text{SO}_3\text{CH}_2\text{OH}]$ **29**.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt eine Vielzahl von Signalen und eine genaue Zuordnung bleibt offen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 74.08 ppm, welches mit der literaturbekannten Verbindung $\text{NaO}_3\text{SCH}_2\text{OH}$ übereinstimmt und dem Hydroxymethansulfonat entspricht (Abbildung 3.35).^[225]

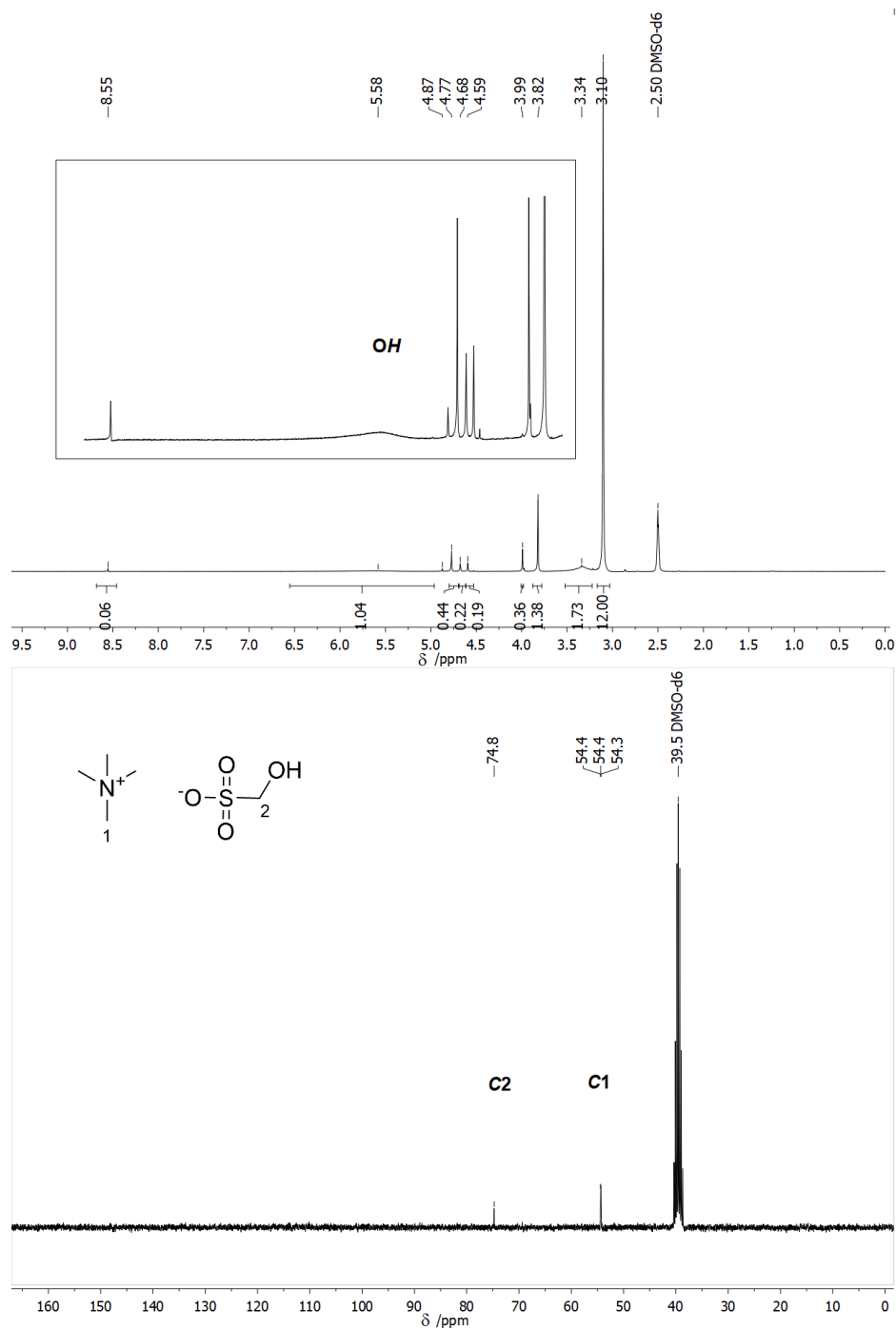
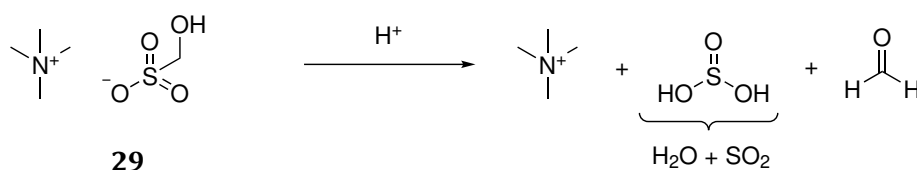


Abbildung 3.35.: ^1H -NMR- (oben) und ^{13}C -NMR-Spektren (unten) in DMSO-d_6 von $\text{NMe}_4[\text{SO}_3\text{CH}_2\text{OH}]$ 29.

Die einzelnen Ionen konnten mittels ESI-Massenspektrometrie aus einer methanolischen Lösung nachgewiesen werden. Dabei ist das Signal des Tetramethylammoniums im positiven Messmodus bei $\frac{m}{z} = 74.0964$ (74.0964 , $C_4H_{12}N = NMe_4^+$), das Hydroxymethansulfonat-Anion im negativen Messmodus bei $\frac{m}{z} = 110.9758$ (110.9758 , $CH_3SO_4 = SO_3CH_2OH^-$) detektiert. Auch die elementaranalytische Untersuchung spricht für eine Bildung von $(NMe_4)[O_3SCH_2OH]$ **29** (vgl. Tabelle 3.11). Letztlich deuten alle verwendeten Analysemethoden, bis auf das 1H -NMR-Spektrum, auf eine saubere Bildung von $NMe_4[O_3SCH_2OH]$ **29** hin. Der Ursprung der vielen Protonensignale im Spektrum von $(NMe_4)[O_3SCH_2OH]$ **29** bleibt offen.

Tabelle 3.11.: Vergleich der elementaranalytischen Werte von $(NMe_4)[O_3SCH_2OH]$ **29** mit den für $(NMe_4)[O_3SCH_2OH]$ berechneten Werten.

	C-Gehalt /%	H-Gehalt /%	N-Gehalt /%	S-Gehalt /%
gef.	33.08	8.21	7.41	15.09
ber.	32.42	8.16	7.56	17.31
Abweichung	0.66	0.05	0.15	2.22

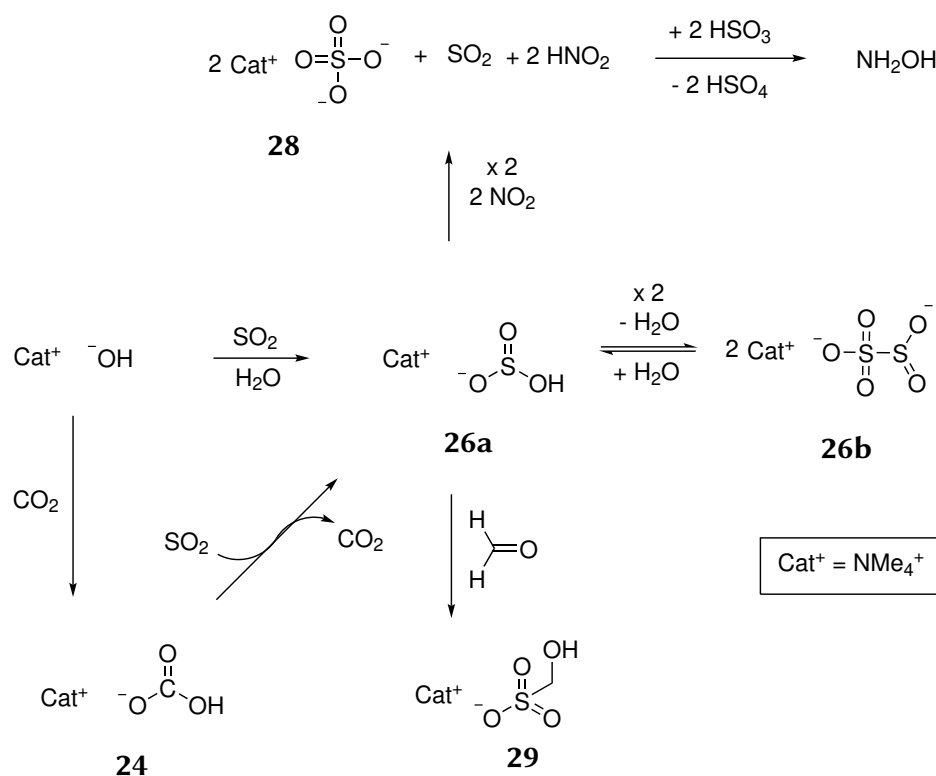


Schema 3.22: Saure Zersetzung von $NMe_4[SO_3CH_2OH]$ **29** zu schwefliger Säure und Formaldehyd.

Die Bildung von Hydroxymethansulfonaten ist jedoch stark pH-abhängig, sodass unter sauren Reaktionsbedingungen, das gebildete Hydroxymethansulfonat zu schwefliger Säure und Formaldehyd reagiert (vgl. Schema 3.22).^[224]

3.5.1. Zusammenfassung/Ausblick

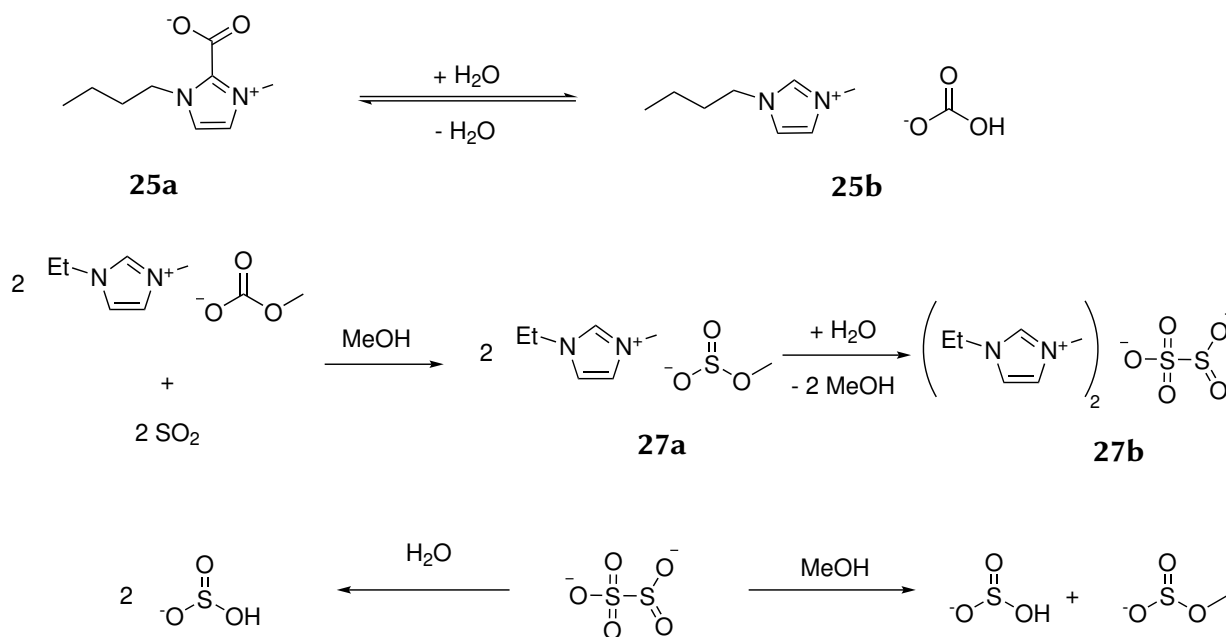
In diesem Kapitel wurden die Umsetzungen verschiedener Tetramethylammonium-Salze mit typischen Schadgasen urbaner Lebensräume diskutiert. Diese grundlegenden Untersuchungen könnten zu einer Reinigungstechnologie belasteter Raumluft von SO₂, NO_x und Formaldehyd weiterentwickelt werden. Dabei diene Tetramethylammonium als stabiles, unreaktives Modell-Kation. Die Reaktivität der Verbindungen geht jeweils von den Anionen aus und basiert auf der Triebkraft, dass die schwächere Säure von der stärkeren aus ihrem Salz vertrieben wird. Ziel ist, dass die drei Schadgase SO₂, NO₂ und Formaldehyd zu unflüchtigen Stoffen reagieren und damit einer Exposition des Menschen entzogen werden. Die Reaktionen auf Basis des Tetramethylammonium-Kations wurden in Schema 3.23 zusammengefasst.



Schema 3.23: Zusammenfassung der durchgeführten Reaktionen auf Basis des Modell-Kations Tetramethylammonium.

Durch die Reaktion von NMe₄[OH] mit CO₂ konnte NMe₄[HCO₃] **24** gebildet werden. Eine Reindarstellung von BMIM[HCO₃] **25** durch Hydrolyse von BMIM-CO₂, war hingegen aufgrund von Gleichgewichtsreaktionen von Edukt und Produkt nicht erfolgreich (vgl. Schema 3.24). Durch Reaktion von NMe₄[HCO₃] **24** mit SO₂ wurde das entsprechende Hydrogensulfit **26a** dargestellt, welches durch Trocknung in das entsprechende Anhydrid, das Bisulfit (NMe₄)₂[S₂O₅] **26b** überführt wurde.

Dieser Zusammenhang wurde auch am Beispiel der Bildung von $(\text{EMIM})_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ **27b** durch Reaktion $\text{EMIM}[\text{O}_2\text{COMe}]$ mit SO_2 in Methanol nachgewiesen (vgl. Schema 3.24). Dabei bildet sich das Methylsulfit $\text{EMIM}[\text{O}_2\text{SOMe}]$ **27a**, das nach Aufarbeitung jedoch nicht quantitativ in das entsprechende Anhydrid $(\text{EMIM})_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ **27b** überführt werden konnte. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Kondensation eine Protonenquelle wie Wasser benötigt um Methanol quantitativ abzuspalten. Das Lösungsverhalten der Verbindungen mit $[\text{S}_2\text{O}_5]^{2-}$ -Dianion in polaren Lösungsmitteln basiert auf einem lösungsmittelabhängigen Gleichgewicht, sodass sich in Wasser Hydrogensulfit und in Methanol ein Gemisch aus O-Methylsulfit und Hydrogensulfit bildet (vgl. Schema 3.24).



Schema 3.24: Oben: Reaktionsgleichgewicht zwischen $\text{BMIM}-\text{CO}_2$ und $\text{BMIM}[\text{HCO}_3]$ **25**, Mitte: Reaktion von $\text{EMIM}[\text{O}_2\text{COMe}]$ mit SO_2 zu $(\text{EMIM})_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ **27a**, Unten: lösungsmittelabhängige Reaktion des Disulfit-Dianions zu Hydrogensulfit bzw. O-Methylsulfit.

Die Bildung des Dianions $[\text{S}_2\text{O}_5]^{2-}$ kann durch Trocknung von Methyl- oder Hydrogensulfiten dargestellt werden wie anhand der isolierten Verbindungen $(\text{NMe}_4)_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ **26b** und $(\text{EMIM})_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ **27b** gezeigt werden konnte. Die Verbindung $(\text{NMe}_4)_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ **26b** wurde thermogravimetrisch zersetzt. Anders als $\text{Na}_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ spaltet $(\text{NMe}_4)_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ **26** kein SO_2 unter Bildung von Sulfit beim Erhitzen ab. Der thermische Zerfall des organischen Kations beginnt bereits vor dem Zerfall des Anions. Von $(\text{EMIM})_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ **27b** konnte die Molekülstruktur im Festkörper aufgeklärt werden (vgl. Abbildung 3.36). Das Anion ist strukturell mit den Alkalimetallsalzen $\text{Na}_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ oder $\text{K}_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ vergleichbar.^[219–221]

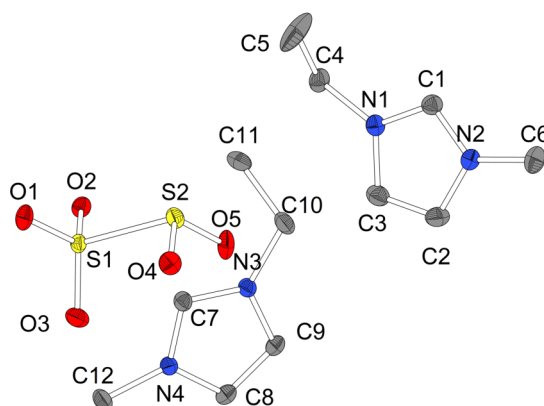
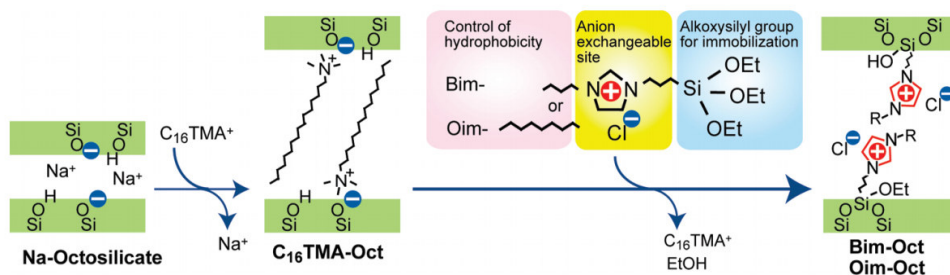


Abbildung 3.36.: Molekülstruktur von $(\text{EMIM})_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ **27b** im Festkörper. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet.

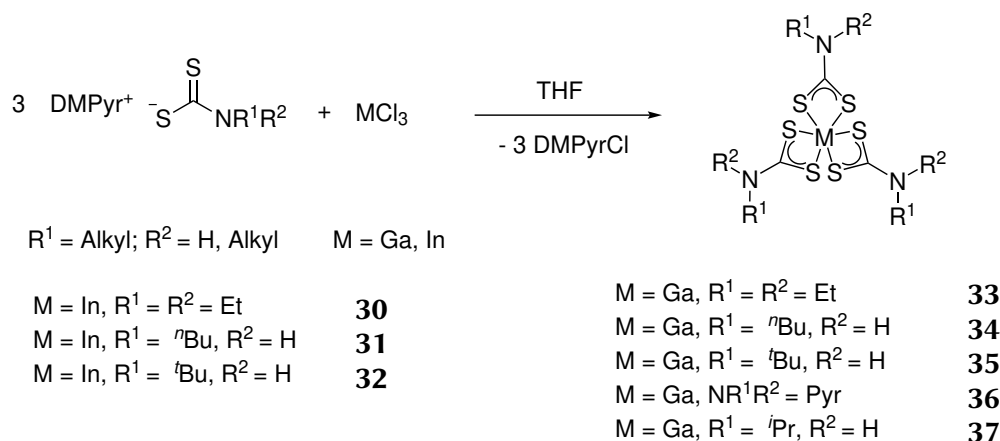
Die in dieser Arbeit untersuchte Anionenchemie könnte in einem SILP-basierten Luftreinigungssystem Anwendung finden, mit dem gesundheitsschädliche Gase aus der Raumluft entfernt werden könnte. Dazu könnte beispielsweise durch eine Alkoxysilylseitenkette des Kations dieses auf einem Festkörper wie SiO_2 immobilisiert werden (vgl. Schema 3.25) und in einem zweiten Schritt könnten die Anionen durch Hydrogencarbonat ausgetauscht werden.^[226] Auf diesem Wege könnte mit Schadgasen wie SO_2 , NO_x und Formaldehyd belastete Raumluft aufbereitet werden. Da die Reaktionen pH-abhängig sind, könnte durch einen zugegebenen Indikator überprüft werden, inwieweit die Kapazität des Systems aufgebraucht ist oder ob durch eine saure Rückreaktion wieder Schadstoffe wie Formaldehyd oder SO_2 freigesetzt werden.



Schema 3.25: Darstellung einer silikatbasierten SILP, dessen Anionen austauschbar sind.^[226]

4. Indium- und Galliumdithiocarbamatkomplexe

4.1. Darstellung von Indium- und Gallium-Dithiocarbamat-Komplexen



Schema 4.26: Salzmetathesereaktion zur Bildung der Dithiocarbamatkomplexe **30** - **37**.

Die homoleptischen Komplexe $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ **30**, $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ **31**, $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **32**, $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ **33**, $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ **34**, $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **35**, $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CPyr})_3]$ **36** und $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNHiPr})_3]$ **37** wurden über eine Salzmetathesereaktion ausgehend von den entsprechenden Dimethylpyrrolidiniumdithiocarbamaten (Abschnitt 1) und MCl_3 ($\text{M} = \text{Ga, In}$) in THF dargestellt (vgl. Schema 4.26). Diese Reaktionsführung hat den Vorteil, dass das in der Reaktion gebildete Dimethylpyrrolidiniumchlorid in THF nicht löslich ist und bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemischs sehr einfach durch Filtration abgetrennt werden kann. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum betrug die Rohausbeute stets über 80%, meist über 90%. Die Komplexe konnten in einem zusätzlichen Aufreinigungsschritt aus THF:ⁿPentan (1:5) umkristallisiert werden und jeweils als farbloser Feststoff erhalten werden.

Die dargestellten Komplexe $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ **30**, $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **32** und $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ **33** sind bereits literaturbekannt und wurden aus den Metallchloriden MCl_3 ($\text{M} = \text{Ga, In}$) und den Natrium-N,N-diethyldithiocarbamat dargestellt.^[227,228] Diese Komplexe wurden aus Gründen der Vergleichbarkeit reproduziert.

Homoleptische Gallium- und Indium-Komplexe mit Monoalkyldithiocarbamat-Liganden - darunter - $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **32** - wurden bereits von DUFFY *et al.* dargestellt und untersucht, wobei der Fokus auf großen Alkylresten wie Cyclohexyl und Cyclopentyl lag.^[228,229] Unterschiede in der Zersetzung von Komplexen mit Monoalkyldithiocarbamatliganden im Vergleich zu Dialkyldithiocarbamatliganden wurden bereits anhand von Nickel bzw. Kupfer-Komplexen diskutiert, jedoch nicht im Detail untersucht. In der Regel wurden diese zu Dithiocarbimato-Komplexen deprotoniert und als dianionischer Ligand untersucht.^[177,230,231]

$[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ **31** sowie andere *n*-Butyldithiocarbamatkomplexe wurden *in situ* dargestellt und thermolytisch zu entsprechenden Sulfiden - besonders im Hinblick auf sogenannte CIGS-Materialien (Kupfer-Indium-Gallium-Sulfide) - zersetzt, jedoch noch nicht isoliert und als Reinstoff untersucht.^[232,233]

Die anderen Verbindungen **34** - **37** sind nach eingehender Recherche bisher weder dargestellt noch untersucht worden. Die Verbindungen wurden mittels ^1H -, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Elementaranalytik und hochauflösender ESI-Massenspektrometrie untersucht. Die Verbindungen $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ **30**, $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ **31**, $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **32** und $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ **33**, $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ **34**, $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **35** liegen als Konstitutionsisomere vor und wurden thermogravimetrisch untersucht. Der Einfluss der monoalkylierten, monoanionischen Dithiocarbamat-Liganden $[\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu}]^-$ und $[\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu}]^-$ sollten mit dem des dialkylierten Dithiocarbamat $[\text{S}_2\text{CNEt}_2]^-$ verglichen werden. Von $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ **31**, $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **32** und $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CPyr})_3]$ **36** konnten Einkristalle erhalten und strukturanalytisch untersucht werden.

4.2. NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die Signale in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Gallium- und Indium-Komplexe mit Dialkyldithiocarbamat-Liganden **30** und **33** stimmen in ihrer chemischen Verschiebung und Intensität mit entsprechenden Signalen der literaturbekannten Verbindungen überein.^[234–236] Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale der Alkylreste der monoalkylierten Dithiocarbamat-Liganden sind im Vergleich mit den entsprechenden Signalen der Edukte sowohl Hochfeld- als auch Tieffeldverschoben. So sind die entsprechenden Alkyleinheiten in direkter *N*-Nachbarschaft etwas ins Hochfeld verschoben, wohingegen alle weiter entfernten Alkylgruppen geringfügig tieffeldverschoben sind. Die chemische Verschiebung der CS_2 -Gruppe zeigt den deutlichsten Unterschied mit einer Verschiebung von ca. 10 ppm ins Hochfeld im Vergleich zu den entsprechenden Eduktverbindungen $\text{DMPyr}[\text{S}_2\text{CNHR}^1\text{R}^2]$. Dieser Sachverhalt spiegelt die Bindungssituation des Dithiocarbamats wieder. Durch die bidentate Bindungsform des Dithiocarbamats mit C-N-Doppelbindungsanteil wird die Elektronendichte am Kohlenstoff der CS_2 -Gruppe erhöht, wodurch hier eine Hochfeldverschiebung resultiert. Die geringfügige Verschiebung der NMR-Signale der N-gebundenen Alkylgruppen ist auf Lösungsmittelleffekte zurückzuführen. $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **32** wurde sowohl in CDCl_3 als auch in $\text{DMSO}-d_6$ vermessen. Die Signale der Messungen in $\text{DMSO}-d_6$ zeigen dabei sehr ähnliche Verschiebungen. In Tabelle 4.12 sind die chemischen Verschiebungen der Signale der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren im Vergleich zu den entsprechenden Eduktverbindungen aufgelistet.

Tabelle 4.12.: Chemische Verschiebung (δ /ppm) der Alkylseitenkette der Komplexe **30** - **36** im Vergleich zu den entsprechenden Dimethylpyrrolidinium-Salzen **1** - **5** in den entsprechenden ^1H (300 MHz) bzw. ^{13}C -NMR-Spektren (75 MHz) (Nomenklatur: C und H geben den entsprechenden NMR-aktiven Kern an, Nummer: Alkyleinheiten ausgehend von N (=0) aufsteigend nummeriert; Lösungsmittel: ^a: CD_3CN , ^b: CDCl_3 , ^c: $\text{DMSO}-d_6$, ^d: $\text{THF}-d_8$).

Verbindung	δ ^1H -NMR (300 MHz) /ppm				δ ^{13}C -NMR (75 MHz) /ppm				
	H1	H2	H3	H4	C1	C2	C3	C4	S_2CN
DMPyr[S_2CNET_2] 1 ^a	4.09	1.16	-	-	47.5	12.9	-	-	214.6
[In(S_2CNET_2) ₃] 30 ^b	3.83	1.32	-	-	50.8	12.2	-	-	201.5
[Ga(S_2CNET_2) ₃] 33 ^b	3.79	1.30	-	-	49.7	12.3	-	-	201.5
DMPyr[$\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu}$] 2 ^c	3.34	1.42	1.24	0.86	46.1	30.7	19.8	13.8	214.7
[In($\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu}$) ₃] 31 ^b	3.46	1.62	1.39	0.93	51.1	30.5	20.2	13.8	205.7
[Ga($\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu}$) ₃] 34 ^b	3.45	1.63	1.39	0.94	50.1	30.4	20.0	13.6	204.9
DMPyr[$\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu}$] 3 ^c	-	1.40	-	-	53.5	28.6	-	-	215.3
[In($\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu}$) ₃] 32 ^b	-	1.50	-	-	57.5	27.7	-	-	201.6
[In($\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu}$) ₃] 32 ^c	-	1.42	-	-	56.8	27.2	-	-	201.0
[Ga($\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu}$) ₃] 35 ^d	-	1.46	-	-	57.2	28.0	-	-	205.4
DMPyr[S_2CPyr] 4 ^a	3.68-3.83	1.83-1.91	-	-	53.8	26.4	-	-	210.7
[Ga(S_2CPyr) ₃] 36 ^a	3.49-3.70	2.00-2.14	-	-	55.5	27.4	-	-	197.3
DMPyr[$\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr}$] 5 ^a	4.49	1.11	-	-	48.7	22.4	-	-	216.1
[Ga($\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr}$) ₃] 37 ^b	4.16	1.28	-	-	52.9	21.9	-	-	n.d.

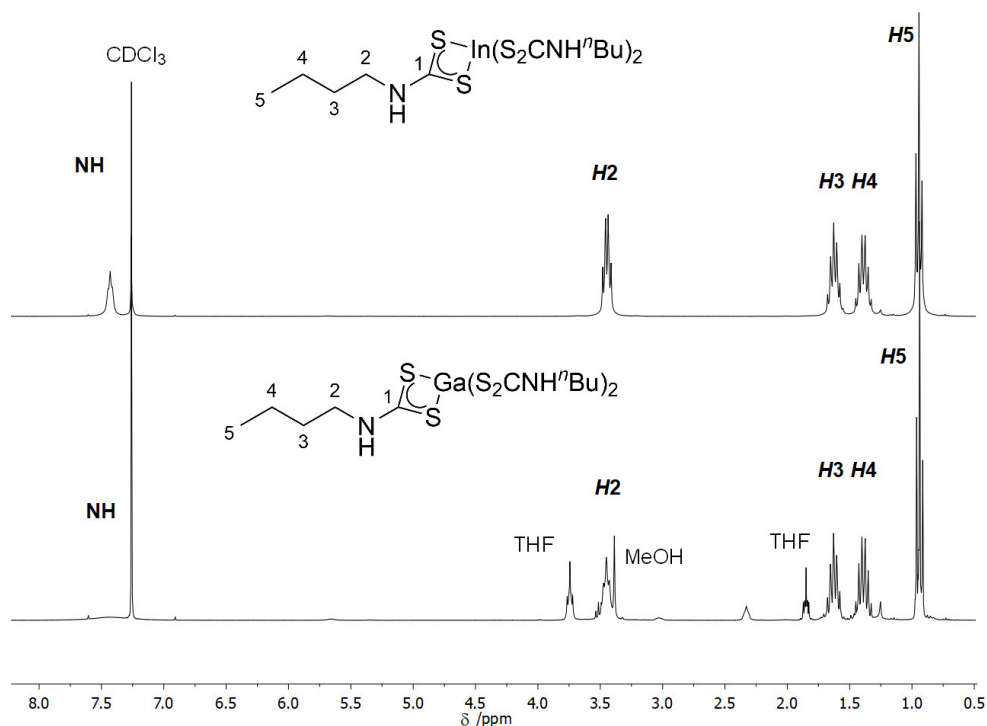


Abbildung 4.37.: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren (300 MHz) von [In($\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu}$)₃] **31** (oben) und [Ga($\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu}$)₃] **34** (unten) in CDCl_3 .

Die Protonensignale der NH-Funktion der Komplexe mit $[S_2CNHR]$ -Liganden liegen im Bereich von 7.2 - 7.5 ppm (vgl. Tabelle 4.13) und unterscheiden sich in der chemischen Verschiebung dieses Signals kaum von den Eduktverbindungen DMPyr $[S_2CNHR]$ **2**- **3** (vgl. Tabelle 1.1).

Tabelle 4.13.: Chemische Verschiebung (δ /ppm, $CDCl_3$) der jeweiligen NH-Funktion sowie der benachbarten CH_x -Gruppe mit entsprechender $^3J_{HH}$ -Kopplungskonstante zur NH-Funktion der In- und Ga-Komplexe **31**, **32**, **34** und **35** in den entsprechenden 1H -NMR-Spektren (300 MHz) im Vergleich zu den entsprechenden Signalen der Eduktverbindungen DMPyr $[S_2CNH^nBu]$ **2** und DMPyr $[S_2CNH^tBu]$ **3** (in DMSO- d_6 , 300 MHz)

Verbindung	δ /ppm (NH)	δ /ppm (NHCH _x)		$^3J_{H,H}$ /Hz (NHCH _x)
DMPyr $[S_2CNH^nBu]$ 2	7.88	3.34	dt	5.7
$[In(S_2CNH^nBu)_3]$ 31	7.43	3.45	dt	5.9
$[Ga(S_2CNH^nBu)_3]$ 34	7.26	3.45	t	-
DMPyr $[S_2CNH^tBu]$ 3	7.4	-	-	-
$[In(S_2CNH^tBu)_3]$ 32	7.57	-	-	-
$[Ga(S_2CNH^tBu)_3]$ 35	7.41	-	-	-

Im 1H -NMR-Spektrum von $[In(S_2CNH^nBu)_3]$ **31** ist die Kopplung der N-gebundenen CH_2 -Gruppe mit dem Proton der NH-Funktion als Duplett vom Triplet mit $^3J_{HH} = 5.9$ Hz zu erkennen. Bei $[Ga(S_2CNH^nBu)_3]$ **34** ist lediglich ein Triplet des entsprechenden Signals zu erkennen (vgl. Abbildung 4.37). Das Signal des Protons der NH-Funktion ist bei $[Ga(S_2CNH^nBu)_3]$ **34** im Vergleich zu $[In(S_2CNH^nBu)_3]$ **31** verbreitert. Dies könnte auf eine stärkere Lokalisierung des Protons der NH-Funktion im Fall von $[In(S_2CNH^nBu)_3]$ **31** hinweisen.

4.3. Elementaranalytische Untersuchungen

Die elementaranalytischen Untersuchungen der Indium-Komplexe **30** - **32** zeigen sehr gute Übereinstimmungen mit den für die entsprechende Molekülzusammensetzung berechneten Werte, wohingegen die entsprechenden Werte der Gallium-Komplexe teilweise stark abweichen. Dies trifft insbesondere auf $[Ga(S_2CNH^nBu)_3]$ **34** zu. $[Ga(S_2CNH^nBu)_3]$ **34** hingegen scheint aufgrund der erhöhten Stickstoff-Werte mit einer stickstoffhaltigen Verunreinigung - wie dem Zersetzungsprodukt - Di-*n*- Butylthioharnstoff - verunreinigt zu sein (vgl. Abschnitt 4.6). Im Fall von $[Ga(S_2CNH^tBu)_3]$ **35** erscheint es anhand der Daten plausibel, dass 0.5 Äquivalente THF nicht durch Trocknung am Feinvakuum entfernt werden konnten. Die ermittelten Werte in Tabelle 4.14 zusammengefasst.

Tabelle 4.14.: Vergleich der Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen der Komplexe **30** - **35** mit den berechneten Werten der entsprechenden Zusammensetzung sowie der Information, ob die ermittelten Werte innerhalb der Kalibration lagen (So: Schwefelwert oberhalb der Kalibration).

Verbindung	gefundene (berechnete) Gehalte / %				Kalibration
	C	H	N	S	
[In(S ₂ CNEt ₂) ₃] 30	32.31 (32.20)	5.44 (5.40)	7.40 (7.51)	35.61 (34.37)	So
[In(S ₂ CNH ⁿ Bu) ₃] 31	32.61 (32.20)	5.47 (5.40)	7.47 (7.51)	35.17 (34.37)	So
[In(S ₂ CNH ^t Bu) ₃] 32	32.71 (32.20)	5.44 (5.40)	7.37 (7.51)	35.65 (34.37)	So
[Ga(S ₂ CNEt ₂) ₃] 33	35.00 (35.02)	5.92 (5.88)	7.96 (8.17)	37.44 (37.39)	So
[Ga(S ₂ CNH ⁿ Bu) ₃] 34	39.45 (35.02)	7.02 (5.88)	9.49 (8.17)	28.90 (37.39)	-
[Ga(S ₂ CNH ^t Bu) ₃] 35	36.82 (35.02)	6.27 (5.88)	7.88 (8.17)	35.29 (37.39)	So
35 · 0.5 THF	36.82(37.09)	6.27(6.22)	7.88 (7.63)	35.29 (34.94)	So

4.4. Massenspektrometrische Untersuchungen

Die massenspektrometrischen Untersuchungen, die an den dargestellten Verbindungen durchgeführt wurden, umfassen ESI-, APCI- und FD-Massenspektrometrie. Die Zuordnungen wurden auf ein passendes Isotopenmuster und Masse-zu-Ladungsverhältnis ($\frac{m}{z}$) überprüft. Es wurden stets das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis angegeben, das gemäß der Isotopenverteilung die höchste Intensität liefert. Die ESI- und APCI-Methode im positiven Messmodus lieferten insbesondere Signale, die einem Indium- bzw. Galliumkern mit je zwei Liganden sowie Addukten aus einem kompletten e Komplex und Natrium ($[M + Na]^+$) zugeordnet werden können (vgl. Tabelle 4.15 **30**, **31**, **34** und **37**). Im Fall der im positiven Modus betriebenen Felddesorptionsmethode (FD(+)) wurden Signale beobachtet, die dem einfach positiv geladenen Komplexionen zugeordnet werden konnten (vgl. Tabelle 4.15 **30**, **32** und **33**). Im negativen ESI-Messmodus wurden GaS₂ und GaS₃-Fragmente nachgewiesen, welche für die Instabilität der Verbindungen unter leicht basischen Bedingungen sprechen. Dennoch wurde im Fall von [Ga(S₂CNHⁿBu)₃] **34** bei $\frac{m}{z} = 511.9947$ ein Signalsatz detektiert, der dem einfach deprotonierten Galliumkomplex zugeordnet werden konnte. Die Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchungen sind in Tabelle 4.15 zusammengefasst.

Tabelle 4.15.: Zusammenfassung der massenspektrometrischen Ergebnisse von **30** - **37** mit Angabe über die verwendete Methode, dem gefundenen und berechneten $\frac{m}{z}$ -Verhältnis, einer Zusammensetzung und deren Zuordnung zu Molekülfragmenten der entsprechenden Verbindungen.

Verbindung	Methode	Masse gef. / $\frac{m}{z}$	Zusammen- setzung	Masse ber. / $\frac{m}{z}$	Zuordnung
[In(S ₂ CNEt ₂) ₃] 30	APCI(+)	410.9553	C ₁₀ H ₂₀ InN ₂ S ₄	410.9543	[In(S ₂ CNEt) ₂] ⁺
[In(S ₂ CNEt ₂) ₃] 30	APCI(+)	969.9347	C ₂₅ H ₅₀ In ₂ N ₅ S ₁₀	969.9355	[In(S ₂ CNEt) ₃] + [In(S ₂ CNEt) ₂] ⁺
[In(S ₂ CNEt ₂) ₃] 30	FD(+)	558.9786	C ₁₅ H ₃₀ InN ₃ S ₆	558.9802	[In(S ₂ CNEt) ₃]
[In(S ₂ CNH ⁿ Bu) ₃] 31	ESI(+)	581.9705	C ₁₅ H ₃₀ InN ₃ S ₆ Na	581.9695	[In(S ₂ CNH ⁿ Bu) ₃] + Na ⁺
[In(S ₂ CNH ^t Bu) ₃] 32	FD(+)	558.9781	C ₁₅ H ₃₀ InN ₃ S ₆	558.9802	[In(S ₂ CNH ^t Bu) ₃]
[Ga(S ₂ CNEt ₂) ₃] 33	FD(+)	364.9771	C ₁₀ H ₂₀ GaN ₂ S ₄	364.9765	[Ga(S ₂ CNEt) ₂] ⁺
[Ga(S ₂ CNH ⁿ Bu) ₃] 34	ESI(+)	535.9910	C ₁₅ H ₃₀ GaN ₃ S ₆ Na	535.9912	[Ga(S ₂ CNH ⁿ Bu) ₃] + Na ⁺
[Ga(S ₂ CNH ⁿ Bu) ₃] 34	ESI(-)	511.9945	C ₁₅ H ₂₉ GaN ₃ S ₆	511.9947	[Ga(S ₂ CNH ⁿ Bu) ₃] - H ⁺
[Ga(S ₂ CNH ⁿ Bu) ₃] 34	ESI(-)	164.8426	GaS ₃	164.8423	GaS ₃ ⁻
[Ga(S ₂ CNH ⁿ Bu) ₃] 34	ESI(-)	132.8705	GaS ₂	132.8703	GaS ₂ ⁻
[Ga(S ₂ CNH ^t Bu) ₃] 35	ESI(+)	535.9912	C ₁₅ H ₃₀ GaN ₃ S ₆ Na	535.9912	[Ga(S ₂ CNH ^t Bu) ₃] + Na ⁺
[Ga(S ₂ CNH ^t Bu) ₃] 35	ESI(+)	364.9757	C ₁₀ H ₂₀ GaN ₂ S ₄	364.9760	[Ga(S ₂ CNH ^t Bu) ₂] ⁺
[Ga(S ₂ CNH ^t Bu) ₃] 35	ESI(-)	132.8705	GaS ₂	132.8703	GaS ₂ ⁻
[Ga(S ₂ CPyr) ₃] 36	ESI(+)	360.9447	C ₁₀ H ₁₆ GaN ₂ S ₄	360.9447	[Ga(S ₂ CPyr) ₂] ⁺
[Ga(S ₂ CNHiPr) ₃] 37	ESI(+)	336.9447	C ₈ H ₁₆ GaN ₂ S ₄	336.9447	[Ga(S ₂ CNH ⁱ Pr) ₂] ⁺
[Ga(S ₂ CNHiPr) ₃] 37	ESI(+)	809.8984	C ₂₀ H ₄₀ Ga ₂ N ₅ S ₁₀	809.8981	[Ga(S ₂ CNH ⁱ Pr) ₃] + [Ga(S ₂ CNH ⁱ Pr) ₂] ⁺

4.5. IR-spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren der In- und Ga-Dithiocarbamatkomplexe **30** - **35** unterscheiden sich nicht signifikant von denen der entsprechenden Eduktverbindungen DMPyr[S₂CNEt₂] **1**, DMPyr[S₂CNHⁿBu] **2** bzw. DMPyr[S₂CNH^tBu] **3** (vgl. Abbildung 4.38 und Abbildung 4.39). Die Banden in den IR-Spektren werden daher weniger von den Metallen als vielmehr von der Wahl des Liganden beeinflusst.

Im Folgenden werden die Banden von hohen zu niedrigen Wellenzahlen nach der entsprechenden Bindung soweit möglich diskutiert.

Die Bande im Bereich von 3200 - 3400 cm⁻¹ bei den Komplexen mit Monoalkyldithiocarbamat-Ligand stellt einen signifikanten Unterschied im Vergleich zu den IR-Spektren der Dialkyldithiocarbamat-Komplexen dar. Diese kann der NH-Streckschwingung zugeordnet werden und fehlt in den Spektren der Dialkyldithiocarbamat-Komplexen (**30**, **33**, **36**).

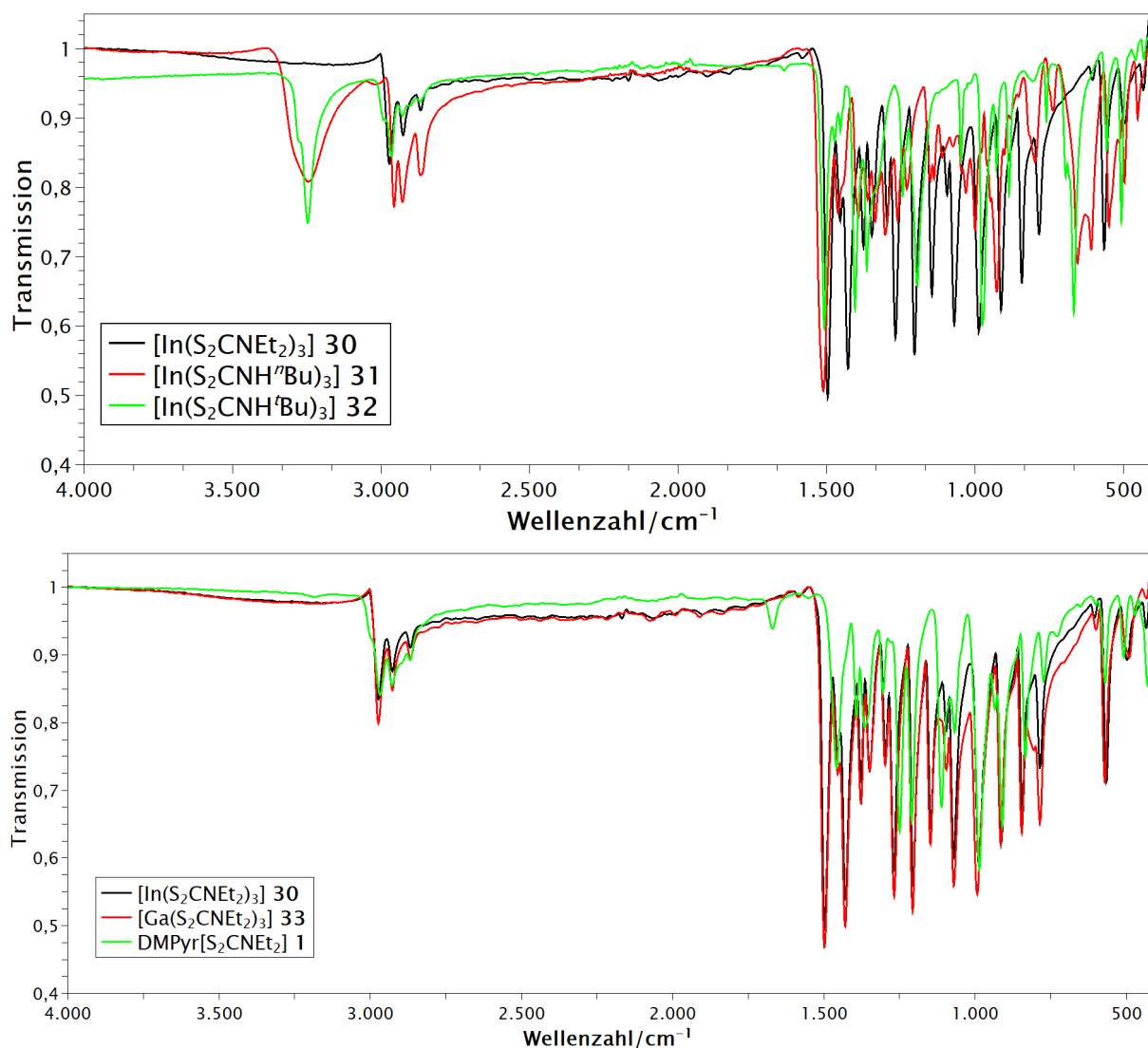


Abbildung 4.38.: Vergleich der IR-Spektren der dargestellten In-Komplexe $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ 30, $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ 31 und $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ 32 (oben) sowie Vergleich der IR-Spektren der Eduktverbindung $\text{DMPyr}[\text{S}_2\text{CNEt}_2]$ 1 mit dem entsprechenden In- (30) bzw. Ga-Komplex (33) (unten).

Die NH-Streckschwingungen der Verbindungen $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ 32 und $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ 35 liefern scharfe Banden bei 3246 und 3253 cm^{-1} , welche im Vergleich zu $\text{DMPyr}[\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu}]$ 3 um ca. 80 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben sind. Die entsprechenden Banden in $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ 31 und $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ 34 bei 3245 und 3199 cm^{-1} sind verbreitert. Dies lässt sich auf den höheren sterischen Anspruch der NH^tBu -Gruppe zurückführen. Die Banden der C-H-Streckschwingungen liegen zwischen 3000 und 2900 cm^{-1} .

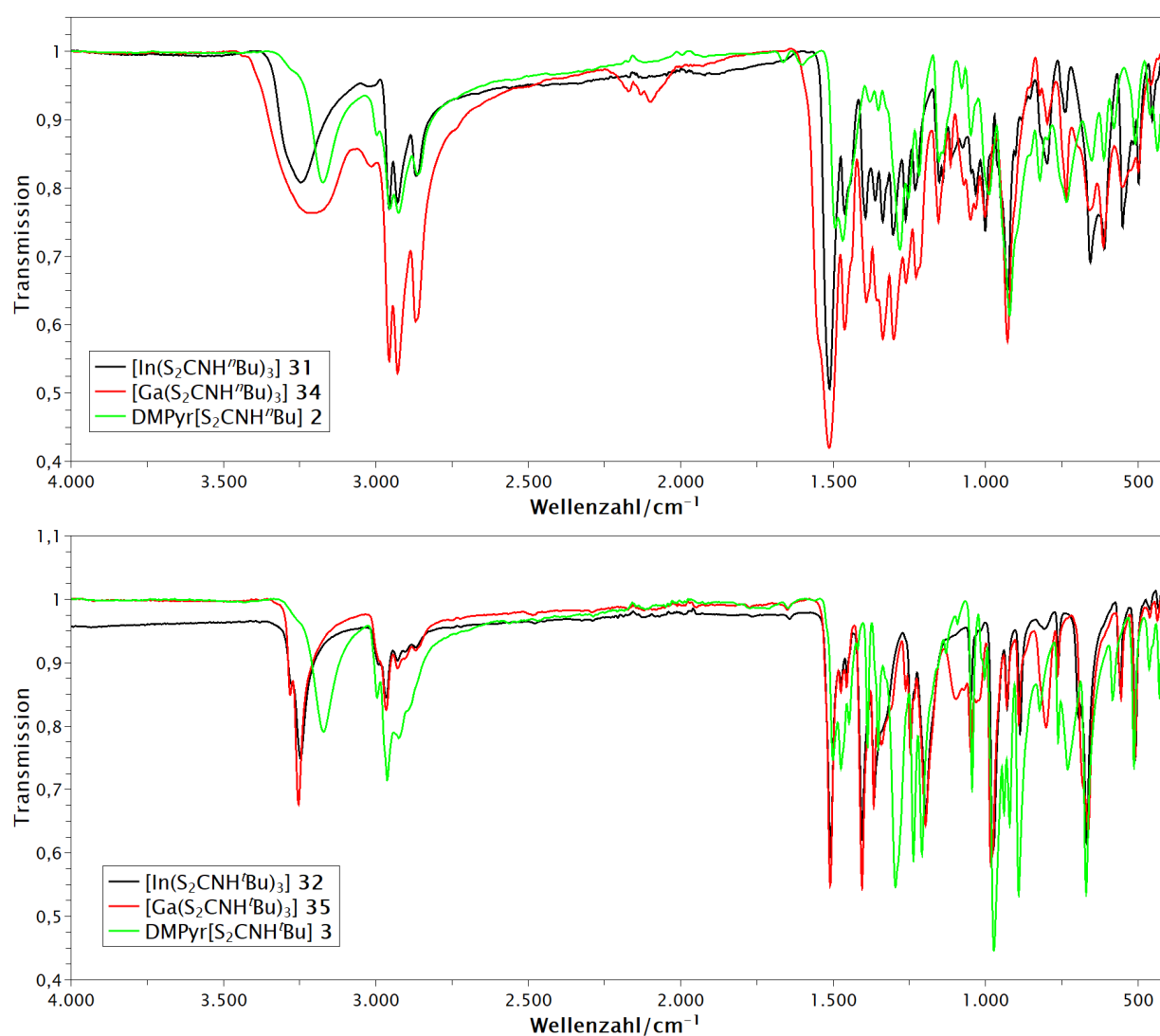


Abbildung 4.39.: Vergleich der IR-Spektren der Eduktverbindungen DMPyr[S₂CNHⁿBu] **2** und DMPyr[S₂CNHⁱBu] **3** mit den entsprechenden In- (**31**, **32**) und Ga-Komplexen (**34**, **35**).

Die *thioureide*-Bande, die klassisch der C-N-Bindung zugeordnet wird, kann im Bereich von 1505 - 1512 cm⁻¹ im Fall der Komplexe mit Monoalkyldithiocarbamat-Ligand bzw. bei 1497 cm⁻¹ im Fall der Komplexe [M(S₂CNEt₂)₃] (In = **30**, Ga = **33** beobachtet werden. Im Vergleich zu den Eduktverbindungen sind diese Banden um ca. 50 bzw. 20 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die starken Banden zwischen 980 und 1000 cm⁻¹ können der assymetrischen C-S-Streckschwingung zugeordnet werden. Die Bande der M-S-Schwingung konnte nicht detektiert werden, da diese unterhalb von 400 cm⁻¹ und damit nicht im Messbereich liegt.^[237]

4.6. Thermogravimetrische Untersuchungen

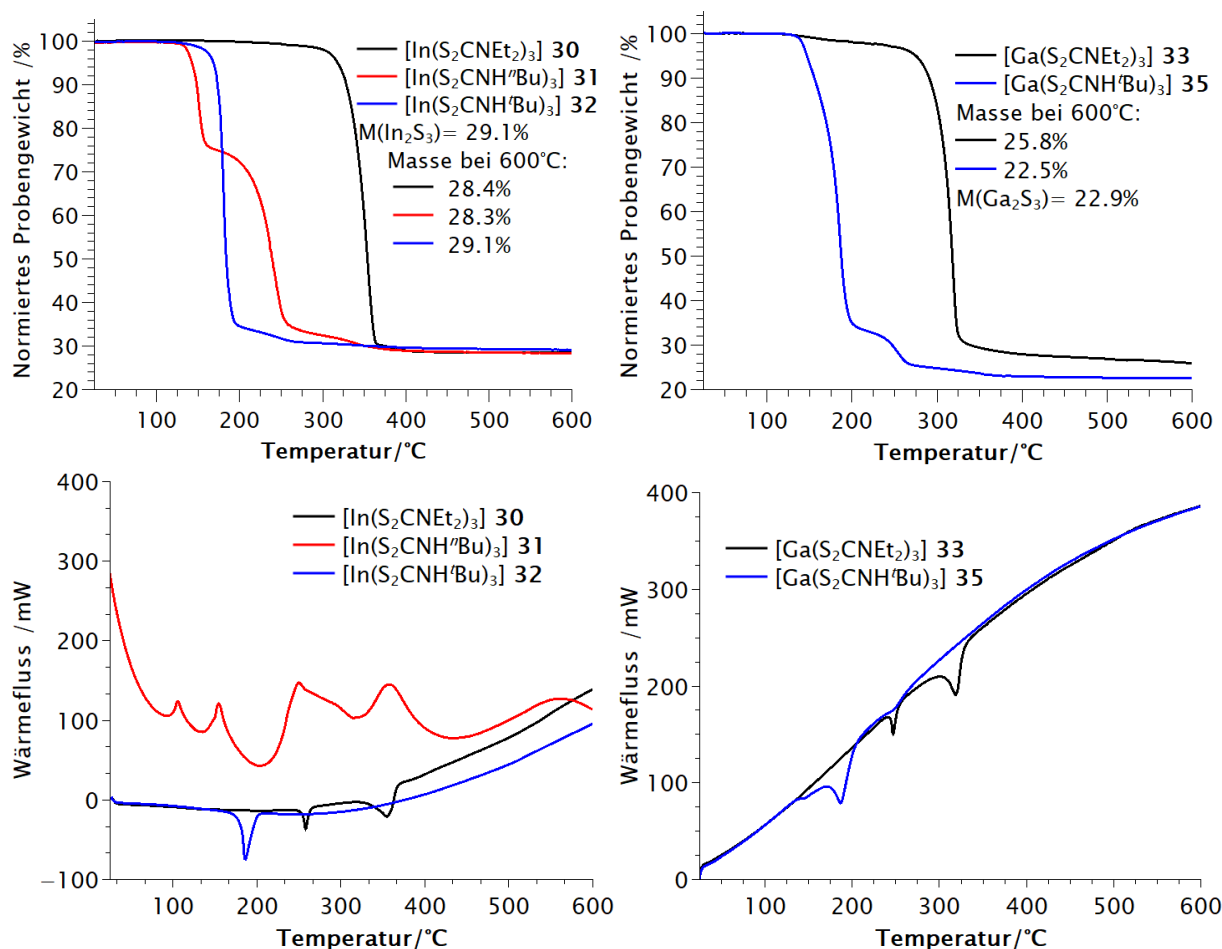


Abbildung 4.40.: TGA- (oben) und SDTA-Kurven (unten) von 30 - 33 und 35.

Die Komplexe **30** - **33** und **35** wurden im Bereich von 25 °C - 600 °C mit einer Heizrate von $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ thermogravimetrisch untersucht. Da die Liganden als Konstitutionsisomere vorliegen, besitzen die Komplexe identische molare Massen, sodass dieser Einfluss auf die thermischen Eigenschaften ausgeschlossen werden kann. Die Verbindungen **30** - sowie **33** und **35** sind Konstitutionsisomere. $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ **34** zeigte in der elementaranalytischen Untersuchungen Verunreinigungen, weshalb auf eine thermogravimetrische Untersuchung verzichtet wurde. Die Analysen zeigen, dass die Komplexe mit Monoalkyldithiocarbamatligand bei deutlich geringeren Temperaturen zerfallen als die entsprechenden Komplexe mit Dialkyldithiocarbamat-Liganden.

Die Temperaturen der maximalen Abbaugeschwindigkeiten von $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ **31** und $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **32** liegen mit 152°C und 181°C, 202°C bzw. 173°C unterhalb der entsprechenden Temperatur von $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ **30** mit 352 °C. Der Komplex $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ **33** weist einen 3%-Abbau bei 218 °C auf und der Verlauf der TGA Kurve bis zur Zersetzung (T_{MA} : 317 °C) ist nahezu konstant (vgl. Abbildung 4.40 und Tabelle 1.4). Der Gallium-Komplex $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **35** liegt mit einer maximalen Abbaugeschwindigkeit bei 178 °C in analoger Weise niedriger als die von $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ **33** (T_{MA} : 317 °C).

Die TGA-Kurve von $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ **31** zeigt einen zweistufigen Verlauf, wobei ein Plateau bei 75% der Masse beobachtet werden kann. Alle anderen TGA-Kurven zeigen einen einstufigen Verlauf. Die Zersetzungstemperatur von $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **32** ist mit einer Zersetzungstemperatur von 163°C etwa 10°C über dem Wert, der von SCHIERLOH *et al.* (152°C) beobachtet wurde. Dieser Unterschied könnte mit unterschiedlichen Aufheizrate erklärt werden, jedoch wurden diese in der Veröffentlichung von SCHIERLOH *et al.* nicht angegeben.^[228]

Die SDTA-Signale mit endothermem Wärmefluss, welche als Schmelzpunkte interpretiert werden können werden in den entsprechenden SDTA-Kurven von $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ **30** bei 254°C und von $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ **33** bei 244°C beobachtet. Die Komplexe mit Monoalkyldithiocarbamatliganden zeigen keine Signale, die als Schmelzpunkte beschrieben werden können. Die Daten der SDTA-Kurve von $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ **31** waren nicht sinnvoll auswertbar, die wahrscheinlich auf Messfehler während der Messung zurückzuführen sind (vgl. Abbildung 4.40).

Tabelle 4.16.: Ergebnisse der TGA und SDTA mit 3%-Abbau, max. Abbaugeschwindigkeit T_{MA} , Gesamtmasseabbau M_{ges} , theoretischen Masseabbau für M_2S_3 ($M_{\text{M}_2\text{S}_3}$), $T_{\text{M(Onset)}}$ und $T_{\text{D(Onset)}}$ von **30**, **31**, **32**, **33** und **35**. Von $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ **31** war die SDTA-Kurve nicht sinnvoll auswertbar und wurde mit einem * gekennzeichnet.

	3%- Abbau	Stufen	T_{MA}	M_{ges}	$M_{\text{M}_2\text{S}_3}$	$T_{\text{M(Onset)}}$	$T_{\text{D(Onset)}}$
	°C		°C	%	%	°C	°C
$[\text{In}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ 30	309	1	354	72	71	254	333
$[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ 31 (zweistufig)	139	2	152 240	72	71	*	*
$[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ 32	163	1	181	71	71	-	163
$[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ 33	218	1	317	74	78	244	299
$[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ 35	143	1	178	78	78	-	169

Im Fall einer vollständigen Zersetzung zu In_2S_3 entspricht dies bei den entsprechenden Indiumdithiocarbamat-Komplexen einem Rückstand von 29% der ursprünglichen Masse, für Ga_2S_3 einem Rückstand von 22%. Die Komplexe $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ **30** und $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ **31** weisen einen Gesamtmassenabbau von 72%, $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **32** einen Gesamtmassenabbau von 71% auf, was in sehr guter Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert steht. Bei den Ga-Komplexen $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ **33** und $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **35** kann ein Gesamtmassenabbau von 74% bzw. 78% beobachtet werden. Im Fall von $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **35** stimmt der beobachtete Gesamtmassenabbau mit dem erwarteten überein, wohingegen der Gesamtmassenabbau von $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ **33** mit 78% um 4% vom erwarteten Wert abweicht. Bei dieser Abweichung könnte es sich um organische Verunreinigungen handeln. Aus diesen Ergebnissen ist zu schließen, dass sich die Sulfide In_2S_3 und Ga_2S_3 bei einer thermischen Zersetzung von Gallium- und Indiumdithiocarbamat-Komplexen bilden.

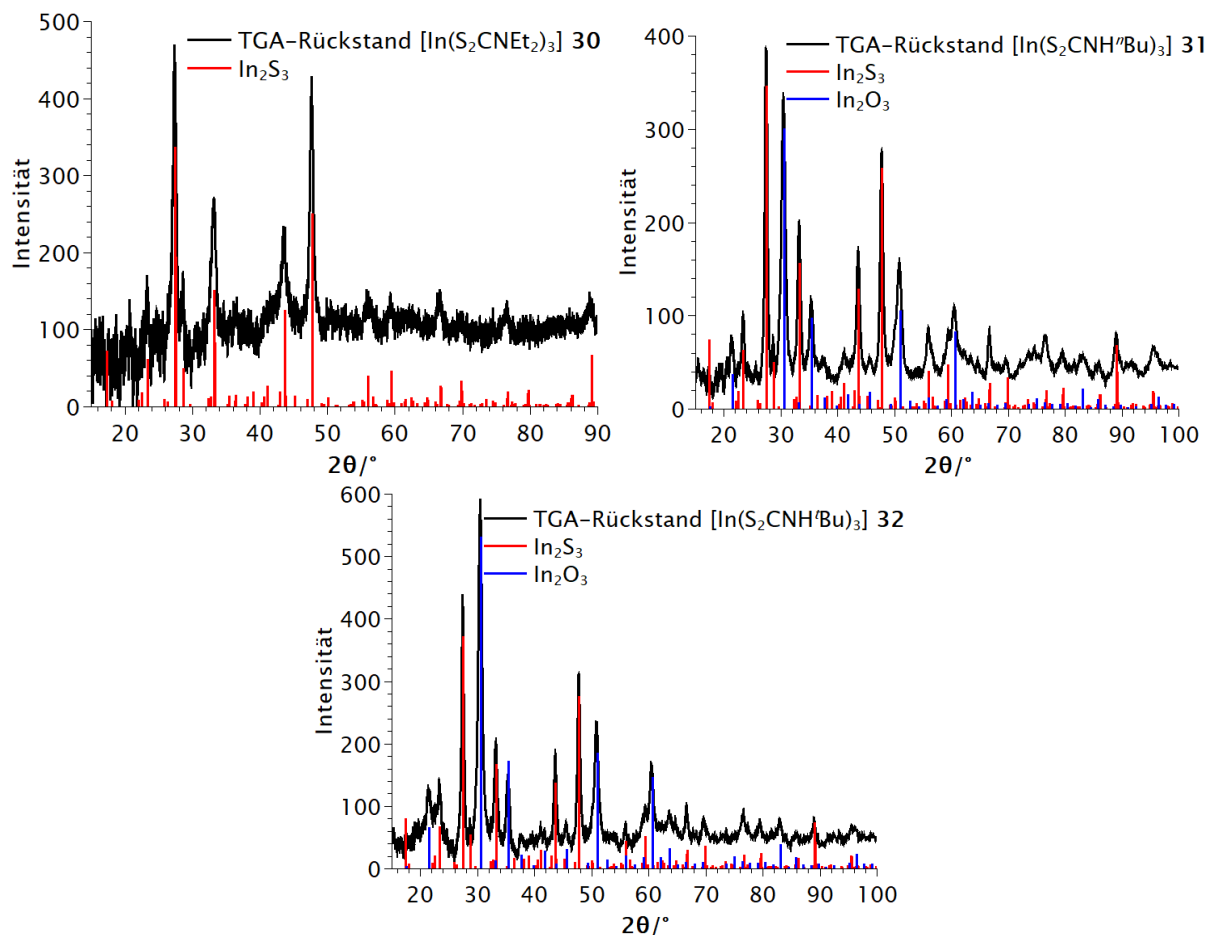


Abbildung 4.41.: Röntgenpulverdiffraktogramme der TGA-Rückstände von $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ **30**, $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ **31** und $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **32** im Vergleich zu den Reflexen der literaturbekannten Verbindungen In_2S_3 ^[238] und In_2O_3 ^[239]

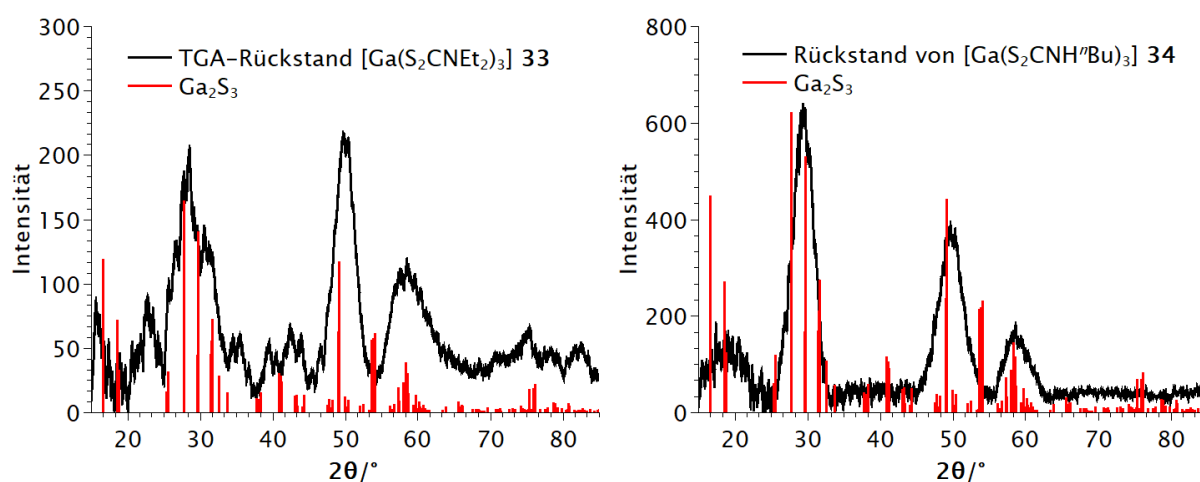


Abbildung 4.42.: Röntgenpulverdiffraktogramme des TGA-Rückstands von $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ **33** sowie der zersetzten Probe von $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ **34** im Vergleich zu den Reflexen des literaturbekannten Ga_2S_3 ^[240]

Die Rückstände der zersetzten Komplexe wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Die entsprechenden Diffraktogramme verdeutlichen die Bildung von In_2S_3 und Ga_2S_3 , wobei bei den Rückständen von $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ **31** und $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **32** auch In_2O_3 in den Diffraktogrammen detektiert wurden. Eine Reaktion nach der Zersetzung mit Luftsauerstoff stellt die wahrscheinlichste Ursache dar. Die Reflexe der Rückstände von $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ **33** sowie $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ **34** sind sehr breit, was auf einen wenig kristallinen Charakter der Probe rückschließen lässt (vgl. Abbildung 4.42). Der TGA-Rückstand von $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **35** lieferte keine Reflexe in der röntgenpulverdiffraktometrischen Untersuchung, was mit fehlender Kristallinität erklärt werden kann.

Ausgehend von den Indiumkomplexen **30**, **31** und **32** wurde auch der Zersetzungsverlauf mittels *Quadrupol*-Massenspektrometrie untersucht, um einen Einblick in die zugrundeliegenden Mechanismen zu erhalten. Im Allgemeinen stimmen die Temperaturen, an denen die größten Ionenströme gemessen wurden, mit den Temperaturen der maximalen Abbaugeschwindigkeit überein. Die detektierten Massen können jeweils verschiedenen Fragmenten der Liganden zugeordnet werden. Es konnten Massenfragmente, die auf Isothiocyanate ($\frac{m}{z} = 115$) hinweisen, neben Alkylresten ($\frac{m}{z} = 43, 57$) und CS_2 ($\frac{m}{z} = 76$) gefunden werden. Die Zersetzung von $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ **31** zeigt nur in der ersten Zersetzungsstufe ein Massenfragment bei $\frac{m}{z} = 76$, das CS_2 zugeordnet werden kann. Bei einem Versuch, $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ **34** sublimativ zu reinigen, wurde der Komplex zu Ga_2S_3 zersetzt und 1,3-Di-*n*-butylthioharnstoff konnte als Reinsubstanz erhalten werden, wobei sowohl die Schmelztemperatur als auch die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten mit den entsprechenden Literaturangaben überein stimmen.^[241]

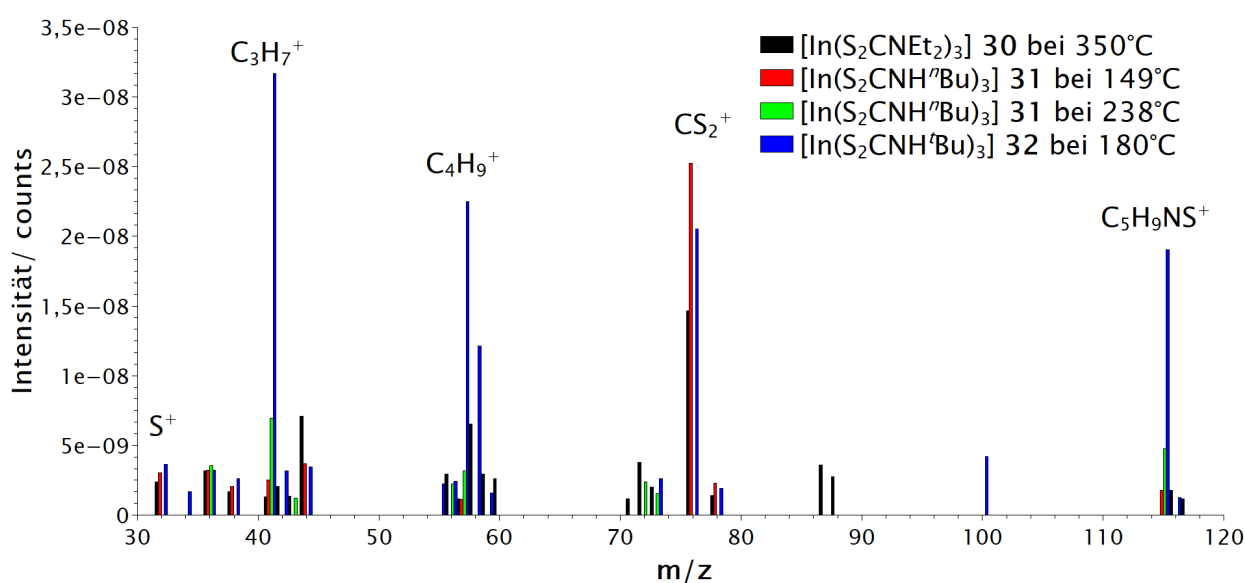
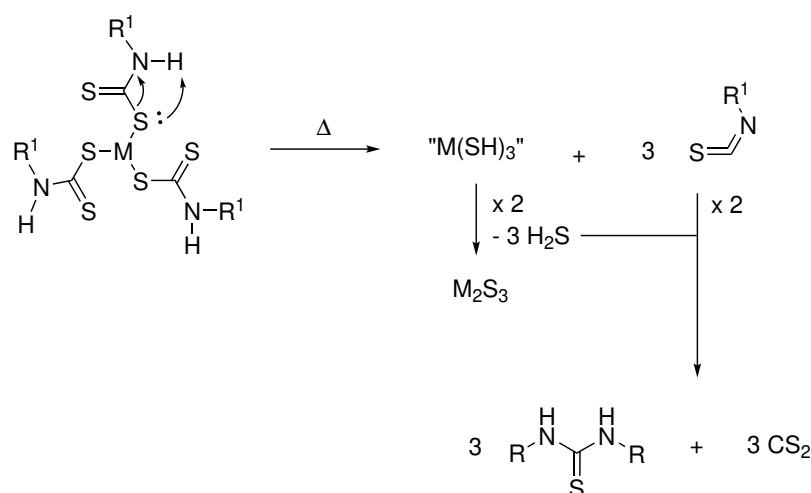


Abbildung 4.43.: Detektierte Masse-zu-Ladungsverhältnisse ($\frac{m}{z}$) bei der thermischen Zersetzung von $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ **30**, $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ **31** und $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **32**.



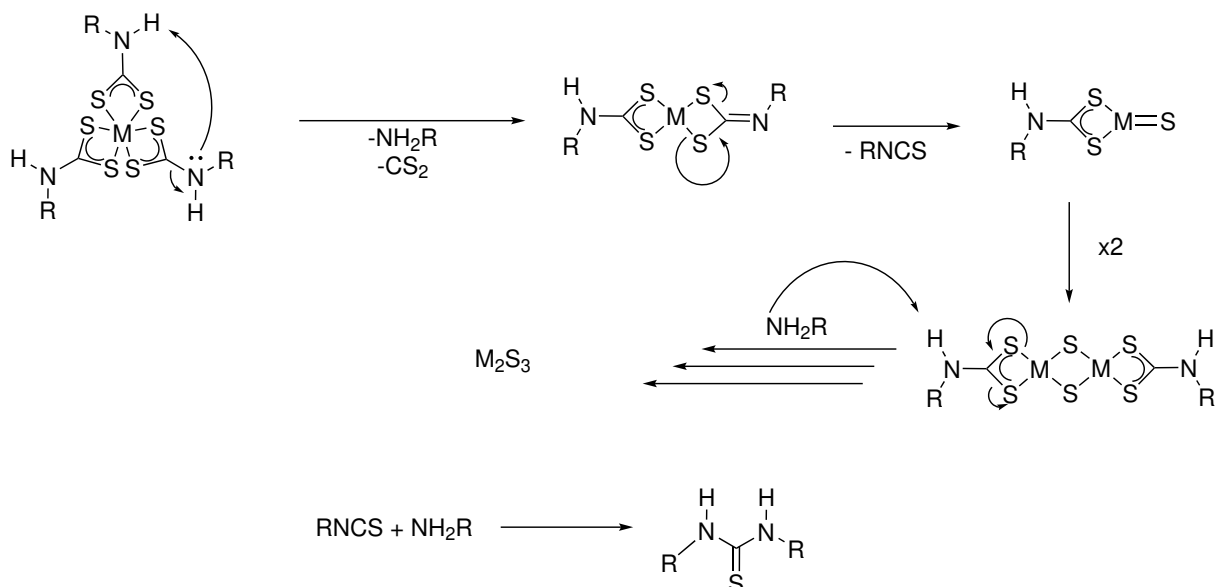
Schema 4.27: Vorschlag eines Mechanismus zur Zersetzung von Indium- oder Gallium-Monoalkyldithiocarbamat-Komplexen.

Diese Ergebnisse unterstützen den hier vorgeschlagenen Mechanismus, dass sich bei der Zersetzungsreaktion von Monoalkyldithiocarbamatkomplexen Thioharnstoffe bilden, die sich erst bei höheren Temperaturen zersetzen bzw. flüchtig sind (vgl. Schema 4.27).

Im Vergleich zu $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ **30** können die Komplexe $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ **31** und $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **32** aufgrund der NH-Funktion und somit vergleichbar leicht abspaltbaren Rests bei deutlich geringerer Temperatur zum entsprechenden Indiumsulfid In_2S_3 zersetzt werden. Dies kann auf die bevorzugte Bildung von Isothiocyanaten und H_2S als flüchtige Abgangsgruppen unter Bildung von In_2S_3 zurückgeführt werden. In einer nachgelagerten Reaktion können die Isothiocyanate mit H_2S , welches bei der Bildung von den Metallsulfiden entsteht, zu dem entsprechenden Thioharnstoff reagieren. Die Reaktion von Isothiocyanaten mit Wasser unter basischen Bedingungen zu Thioharnstoffen und dem Carbonylsulfid COS ist literaturbekannt.^[242]

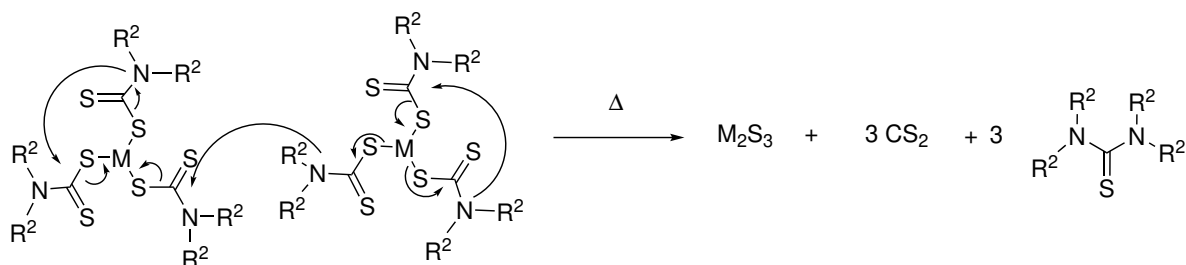
Weiterhin ist bekannt, dass bei der Zersetzung von Zink- und Nickelbisalkyldithiocarbamatkomplexen in primären Aminen ein Ligandenaustausch zugunsten von Monoalkyldithiocarbamaten stattfindet. Während der Zersetzung kommt es zur Bildung von Dialkylthioharnstoffen und den jeweiligen Sulfiden.^[243,244]

Ein alternativer Zersetzungsmechanismus verläuft über eine Dithiocarbamat-Zwischenstufe. Dithiocarbamate können durch Deprotonierung von Dithiocarbamaten mit NH-Funktion dargestellt werden.^[102,231] Bei der Bildung von Dithiocarbamaten wird das entsprechende Amin und CS_2 frei. Das Amin wiederum kann weitere Liganden deprotonieren, wodurch sich wiederum Dithiocarbamate bilden und letztlich das Metallsulfid zurückbleibt (vgl. Schema 4.28). Beide Mechanismen sind plausibel und können anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht favorisiert werden.



Schema 4.28: Vorschlag eines alternativen Mechanismus zur Zersetzung von Indium- oder Gallium-Monoalkyldithiocarbamat-Komplexen über Dithiocarbimatzwischenstufen.

Beide Zersetzungspfade sind Komplexen mit Dialkyldithiocarbamatliganden verwehrt. Denkbar wäre eine Zersetzung zu CS_2 und Tetraalkylthioharnstoffen, wobei die höheren Zersetzungstemperaturen mit dem Fehlen der NH-Funktion und damit einer stabileren Bindungssituation in den Komplexen zu erklären sind. Es ist plausibel, dass sich auch hier Thioharnstoffe bilden, jedoch konnten die entsprechenden Tetraalkylthioharnstoffe nicht nachgewiesen werden. Der entsprechende Zersetzungsmechanismus ist in Schema 4.29 dargestellt. Aufgrund fehlender Informationen bezüglich des möglichen Zersetzungswegs sowie von Zwischenstufen können keine genauen Angaben gemacht werden. Auch in der Literatur wurde bislang kein vollständiger Zersetzungsmechanismus über die flüchtigen organischen Verbindungen entsprechender Dialkyldithiocarbamatkomplexe belegt.^[245]



Schema 4.29: Denkbare Reaktionspfad einer Zersetzung von Indium- oder Gallium-Dialkyldithiocarbamat-Komplexen.

4.6.1. Kristallstrukturanalysen

Von $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ **31**, $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **32** und $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CPyr})_3]$ **36** konnten Einkristalle erhalten, kristallstrukturanalytisch untersucht und mit den literaturbekannten Verbindungen $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3]$ **30** und $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3]$ **33** verglichen werden.^[227] Die In- bzw. Ga-Zentralatome der jeweiligen Molekülstrukturen sind erwartungsgemäß analog zu $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3]$ **30** und $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3]$ **33** jeweils von drei bidentaten Dithiocarbamat-Liganden umgeben und damit von sechs S-Atomen umgeben.^[227] Durch die bidentate Bindungsform ist der Winkel der CS_2 -Einheit auf ca. 118° (In-Komplexe) bzw. 116° (Ga-Komplexe) im Vergleich zu den salzartigen Dithiocarbamat-Verbindungen aus Abschnitt 1 mit ca. $121 - 123^\circ$ verkleinert. In Tabelle 4.17 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel der beschriebenen Molekülstrukturen von $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3]$ **30**, $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ **31**, $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **32**, $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3]$ **33**, $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CPyr})_3]$ **36** und $\text{DMPyr}[\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu}]$ **3** (vgl. Abschnitt 1) angegeben.

Tabelle 4.17.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Strukturen von $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3]$ **30**,^[227] $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ **31**, $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **32**, $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3]$ **33**,^[227] $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CPyr})_3]$ **36** und $\text{DMPyr}[\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu}]$ **3**.

	30 ^[227]	31	32	33 ^[227]	36	3
	Länge/Å	Länge /Å	Länge/Å	Länge/Å	Länge/Å	Länge/Å
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ /c	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	C2/c	P2 ₁ /c	Pccn
Bindung						
M-S1	2.582(2)	2.589(1)	2.589(1)	2.408(2)	2.409(1)	-
M-S2	2.611(2)	2.628(1)	2.611(2)	2.466(1)	2.484(1)	-
C1-S1	1.719(2)	1.717(2)	1.719(5)	1.714(2)	1.720(2)	1.708(2)
C1-S2	1.736(5)	1.732(2)	1.725(5)	1.730(6)	1.725(2)	1.725(2)
C1-N1	1.326(6)	1.317(3)	1.329(6)	1.325(7)	1.316(3)	1.345(2)
	Winkel/°	Winkel/°	Winkel/°	Winkel/°	Winkel/°	Winkel/°
S1-M-S2	69.75(5)	69.47(2)	69.80(4)	73.84(4)	73.55(2)	-
S1-C1-S2	118.4(3)	119.1(1)	118.6(3)	116.6(3)	116.58(14)	121.37(9)
S1-C1-N1	120.8(3)	121.3(2)	118.0(4)	122.3(3)	122.3(2)	115.8(1)

$[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ **31**

$[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ **31** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P2₁/c mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle. Eine *n*-Butylgruppe wurde im Verhältnis 53/47 fehlgeordnet verfeinert. Die jeweiligen CS_2 -Einheiten des Liganden liegen nahezu in einer Ebene mit dem Stickstoff und dem Indiumzentrum (z.B. S1-C1-N1-C2: $5.6(3)^\circ$, S1-C1-S2-In1: $0.9(1)^\circ$). Die Bindungslänge N1-C1 ist mit 1.317(3) Å etwas kürzer als in der salzartigen Verbindung $\text{DMPyr}[\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu}]$ **3** (N1-C1: 1.345(2) Å) (vgl. Abschnitt 1.3.6). Die C-S-Bindungslängen sind in einer Größenordnung wie die entsprechenden Bindungen von $\text{DMPyr}[\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu}]$ **3** (z.B. S1-C1: 1.725(2) Å, S2-C1: 1.708(2) Å).

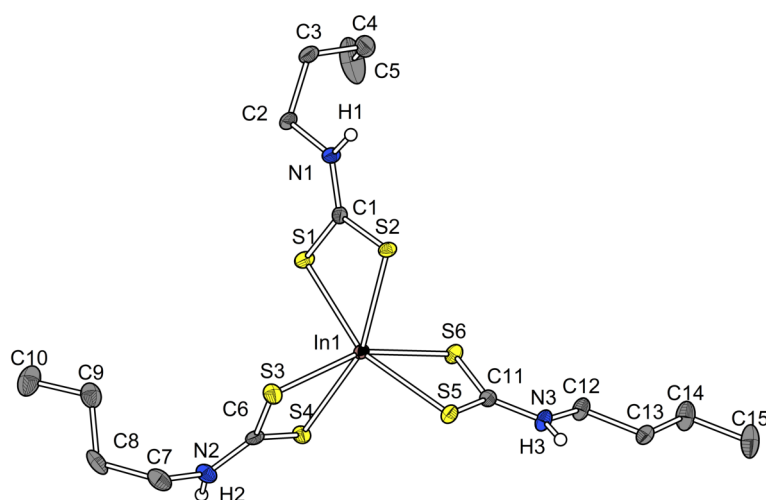


Abbildung 4.44.: Molekülstruktur von $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **31** im Festkörper. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sowie die Fehlordnung sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /°: C1-N1: 1.317(3), C1-S1: 1.717(2), C1-S2: 1.732(2), In1-S1: 2.5894(5), In1-S2: 2.6280(5), N1-H1: 0.86(2), N1-C1-S1: 121.3(2), N1-C1-S2: 119.7(2), S1-C1-S2: 119.1(1), S1-C1-N1-C2: 5.6(3), N1-C1-S1-In1: 178.7(2), S1-C1-S2-In1: 0.9(1).

Die Bindungslängen und -winkel des Liganden im Hinblick auf das In-Zentralatom sowie die Bindungslängen des Liganden bewegen sich in der gleichen Größenordnung wie die entsprechenden Bindungslängen und -winkel in $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ **30** (N1-C1: 1.329(7) Å, C-S: 1.723(3) Å, In-S: 2.597(2) Å).^[227] Weiterhin ist zu beobachten, dass sich wie bei dem salztartigen Dithiocarbamat $\text{DMPyr}[\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu}]$ **3** (N1-S1': 3.464(2) Å, N1-H1: 0.82(2) Å, H1-S1': 2.65(2) Å) intermolekulare NH-S-Wasserstoffbrücken (N1-S4': 3.442(2) (N1-H1 : 0.86(2) Å, H1-S4': 2.62(3) Å), N2-S2': 3.444(3) (N2-H2 : 0.88(2), H2-S2': 2.60(3))) ausbilden. Diese sind jedoch im Unterschied zu $\text{DM-PyrS}_2\text{CNH}^t\text{Bu}$ **3** nicht parallel ausgerichtet (vgl. Abbildung 4.45).

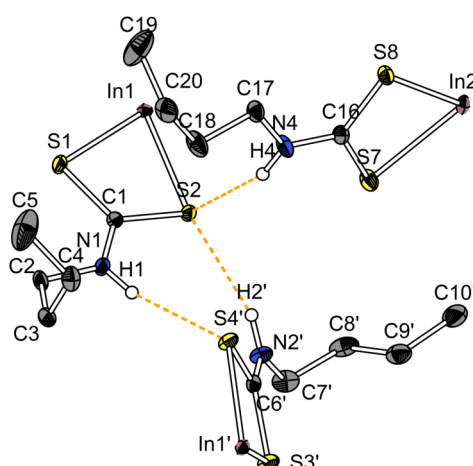


Abbildung 4.45.: Intermolekulare Wechselwirkung der Liganden des Komplexes $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **31** in Form von NH-S-Wasserstoffbrückenbindungen. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sowie weitere Liganden sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet.

$[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **32**

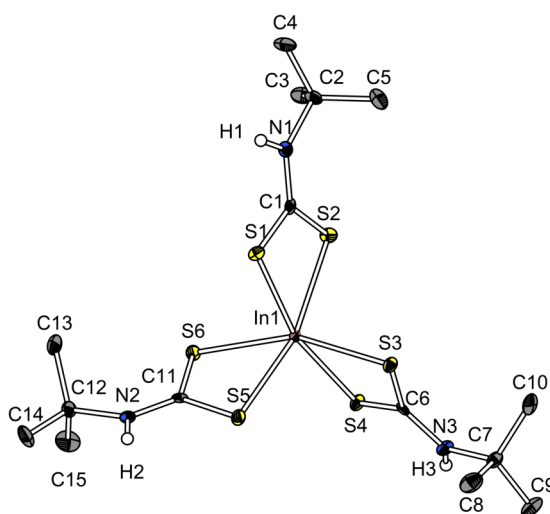


Abbildung 4.46.: Molekülstruktur von $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **32** im Festkörper. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /°: In1-S1: 2.577(2), In1-S2: 2.599(2), S1-C1: 1.719(5), C1-S2: 1.725(5), N1-C1: 1.329(6), N1-C2: 1.495(6), N1-H1: 0.86(4), S1-In1-S2: 69.8(4), S1-C1-S2: 118.6(3), N1-C1-S1: 118.0(4), S1-C1-S2-In1: 1.4(3), S1-C1-N1-C2: 179.6(3)°.

$[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **32** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle. Die Struktur wurde als meroedrischer Inversionszwilling (77/23%) verfeinert.

Die CS₂-Gruppe jedes Liganden liegt nahezu in einer Ebene mit dem Stickstoff und dem Indiumzentralatom (S1-C1-N1-C2: 179.6(3)°, S1-C1-S2-In1: 1.4(3)°). Die Bindungslängen und -winkel sind in der gleichen Größenordnung wie in [In(S₂CNHⁿBu)₃] **31** und [In(S₂CNEt₂)₃] **30**.^[227]

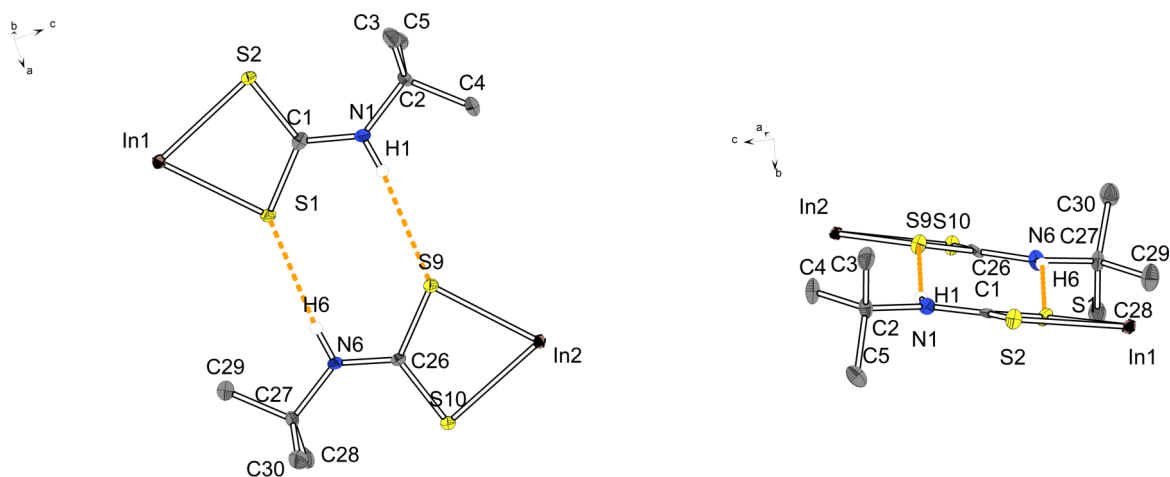


Abbildung 4.47.: Wechselwirkung der Anionen untereinander über NH-S-Wasserstoffbrückenbindungen in verschiedenen Darstellungsweisen.

Analog zu [In(S₂CNHⁿBu)₃] **31** sind auch hier intermolekulare NH-S-Wasserstoffbrücken in einer ähnlichen Größenordnung zu beobachten (N1-S9: 3.592(4) Å, N1-H1 : 0.86(4) Å, H1-S9: 2.69(5) Å, N6-S1: 3.461(4) Å, N6-H6: 0.84(5) Å, H6-S9: 2.66(5) Å). Diese sind parallel zueinander ausgerichtet mit einem Abstand von 1.08(5) Å auf, welcher somit einen doppelt so großen Abstand wie in DMPyr[S₂CNH^tBu] **3** (0.487(1) Å) entspricht (vgl. Abschnitt 1.3.6).

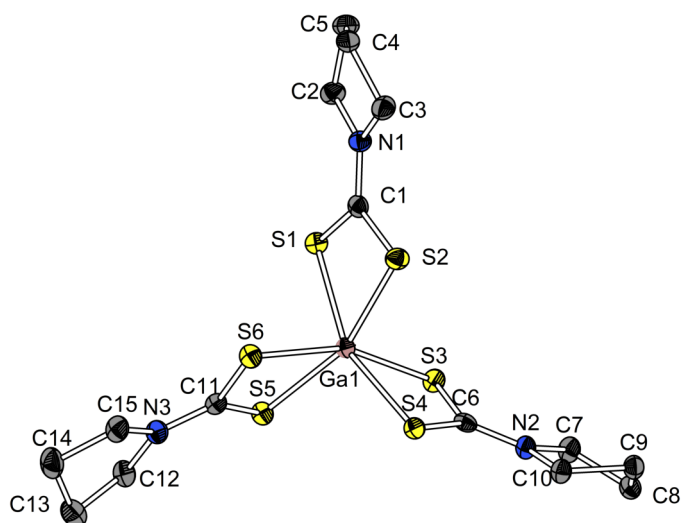
[Ga(S₂CPyr)₃] 36

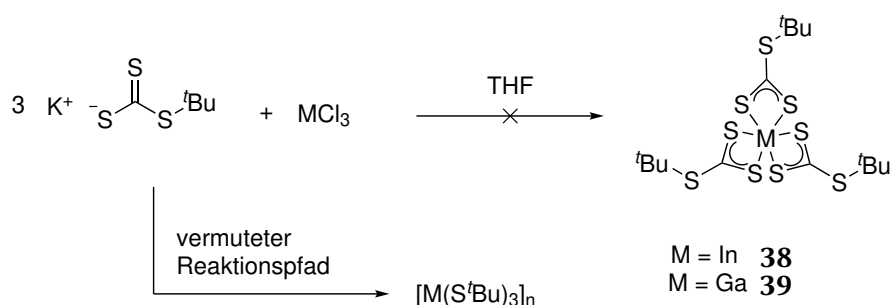
Abbildung 4.48.: Molekülstruktur von [Ga(S₂CPyr)₃] **36** im Festkörper. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /°: Ga1-S1: 2.484(1), Ga1-S2: 2.409(1), C1-S1: 1.725(2), C1-S2: 1.720(2), C1-N1: 1.316(3), S2-Ga1-S1: 73.55(2), S2-C1-S1: 116.6(2), N1-C1-S1: 122.3(2), S2-C1-S1-Ga1: 5.8(2), N1-C1-S2-Ga1: 173.8(2).

[Ga(S₂CPyr)₃] **36** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P 2₁/c mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Molekül [Ga(S₂CPyr)₃]. Die Bindungslängen und -winkel des Ligandenrückrads S₂CPyr stimmen mit dem Anion von DMPyr[S₂CPyr] **4** überein (vgl. Abschnitt 1.3.6).

Es konnten keine intermolekularen Wechselwirkungen wie bei den Komplexen **31** und **32** mit Monoalkyldithiocarbamat-Liganden beobachtet werden. Dies ist auf die Abwesenheit einer NH-Funktion zurückzuführen.

4.6.2. Versuchte Darstellung von Indium- und Gallium-*tert*-butyltrithiocarbonat-Komplexen

Es wurde versucht, analog zu den bisher gezeigten Experimenten, über eine Salzmetathesereaktion von KS₂CS^{*t*}Bu mit MCl₃ (M = In, Ga) in THF die entsprechenden Indium- und Gallium-*tert*-butyltrithiocarbonat-Komplexe darzustellen. Nach Abtrennung der schwerlöslichen Bestandteile wurde die überstehende Lösung im Feinvakuum eingedampft. Es wurden farblose Feststoffe, die in gängigen Lösungsmitteln schwerlöslich sind, erhalten. Bei den Reaktionen scheint es zu einer Zersetzung des Trithiocarbonat-Liganden in CS₂ und *tert*-Butylthiolat unter Ausbildung einer polymeren Komplexverbindung [M(S^{*t*}Bu)₃]_n (M = In **38**, Ga **39**) mit verbrückenden und endständigen Thiolat-Liganden zu kommen (vgl. Schema 4.30). Solche Indiumthiolat-Komplexe wie [In(S^{*t*}Bu)₃] oder [In(S^{*t*}Pr)₃] sind bekannt dafür, dass sie polymere oder oligomere Komplexverbindungen bilden.^[246] Entsprechende Galliumverbindungen sind bisher nicht literaturbekannt.



Schema 4.30: Versuchte Darstellung von $[\text{M}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_3]$ mit $\text{M} = \text{In}, \text{Ga}$ über eine Salzmetathesereaktion ausgehend von $\text{KS}_2\text{CS}^t\text{Bu}$ mit MCl_3 ($\text{M} = \text{In}, \text{Ga}$) in THF.

Bei Indium zeigt das ^1H -NMR-Spektrum zwei Signale bei 1.58 ppm und 1.62 ppm, die der *tert*-Butyl-Einheiten zugeordnet werden können. Diese stimmen mit dem postulierten Dimer $[\text{In}_2(\mu\text{-S}^t\text{Bu})_2(\text{S}^t\text{Bu})_4]$ überein, jedoch liegen die Signale im Verhältnis von ca. 1:1 vor. Die Theorie geht von einem Verhältnis der Integrale von 2:1 aus.^[246] Ein Trimer der Zusammensetzung $[\text{In}_3(\mu\text{-S}^t\text{Bu})_3(\text{S}^t\text{Bu})_6]$ sollte ebenfalls ein Verhältnis der Integrale der ^1H -NMR Signale von 2:1 aufweisen. Die quartären Kohlenstoffatome konnten aufgrund der schlechten Löslichkeit in CDCl_3 nicht detektiert werden.

Die elementaranalytische Untersuchung der Indiumverbindung deutete auf einen zu geringen organischen Anteil hin (vgl. Tabelle 4.18). Bei den gebildeten Verbindungen könnte es sich um Verbindungen der Zusammensetzung $\text{M}(\text{S}^t\text{Bu})_3$ handeln, welche dazu neigen Dimere oder Oligomere zu bilden und zudem keine gute Löslichkeiten zeigen. Die ^1H -NMR-Spektren liefern aus diesen Gründen jeweils nur Signal in Form von Singulets für die *tert*-Butylgruppe. Die chemischen Verschiebungen in den ^1H -/ ^{13}C -NMR-Spektren wurden in Tabelle 4.18 mit denen der literaturbekannten Verbindung $[\text{In}_2(\mu\text{-S}^t\text{Bu})_2(\text{S}^t\text{Bu})_4]$ gegenübergestellt.

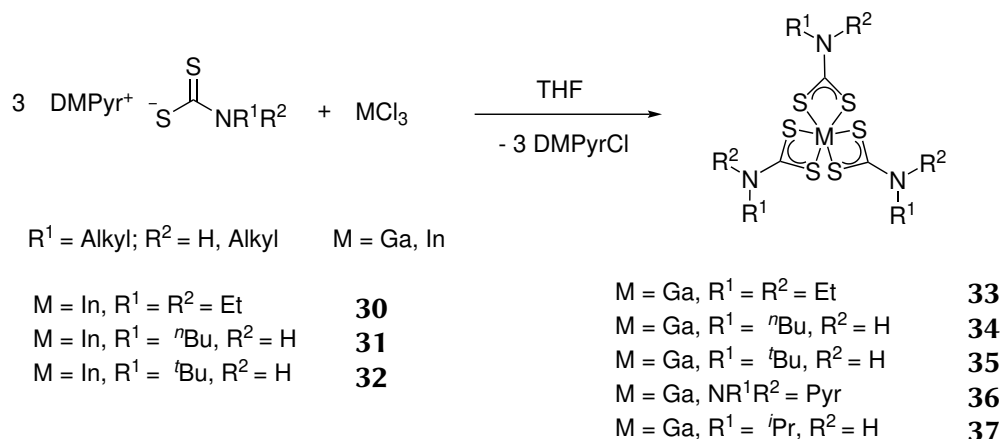
Auch massenspektrometrische Untersuchungen lieferten keine Erkenntnisse bezüglich der gebildeten Verbindungen. Es konnten letztlich keine Schlussfolgerungen der erhobenen Daten auf die genaue Zusammensetzung oder Struktur der Verbindungen **38** und **39** erhalten werden. Dieser Ansatz wurde daher nicht weiterverfolgt.

Tabelle 4.18.: Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen und Lage der Signale ^1H -/ ^{13}C -NMR-Spektren der Indium- (**38**) sowie Galliumverbindung (**39**).

Verbindung	C-Gehalt	H-Gehalt	N-Gehalt	S-Gehalt	^1H -NMR ($\text{SC}(\text{CH}_3)_3$)	^{13}C -NMR ($\text{SC}(\text{CH}_3)_3$)
	%	%	%	%	ppm	ppm
$[\text{In}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_3]$ ber.	29.50	4.46	0.00	47.24		
$[\text{In}(\text{S}^t\text{Bu})_3]$ ber.	37.70	7.12	0.00	25.16	1.62/1.71(br) ^[246]	35.7/37.7 ^[246]
38 gef.	34.61	6.94	0.00	23.34	1.58/1.62	35.2/37.8
39 gef.	-	-	-	-	1.60/1.72(br)	35.9/37.7

4.6.3. Zusammenfassung

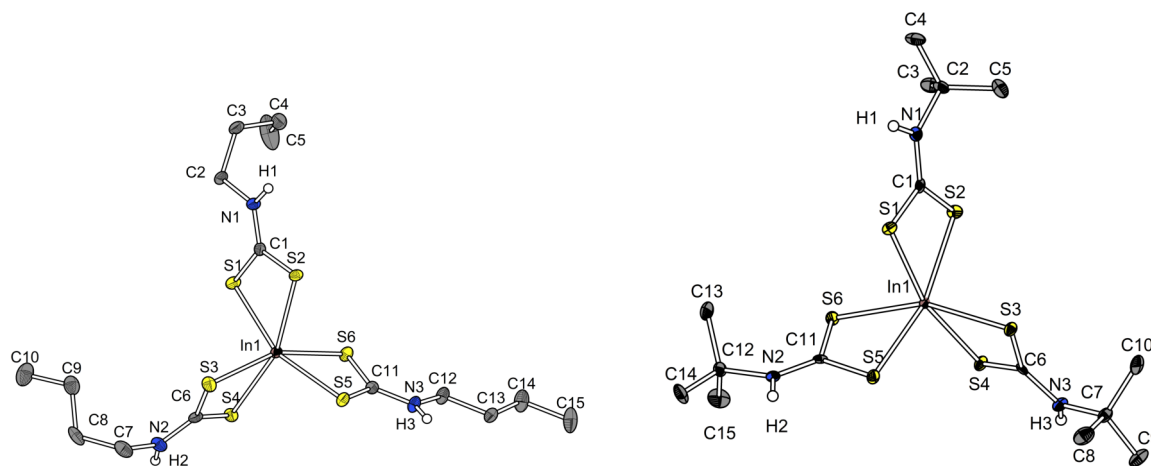
In diesem Kapitel wurde die Darstellung von Indium- und Gallium-Komplexen mit Dialkyl- und Monoalkyldithiocarbamat-Liganden über eine Salzmetathese-Reaktion in THF ausgehend von den entsprechenden Dimethylpyrrolidiniumsalzen vorgestellt (Schema 4.31).



Schema 4.31: Salzmetathese-Reaktion zur Bildung der Dithiocarbamat-Komplexe **30** - **37**.

Es konnte gezeigt werden, dass sich homoleptische Indium- und Gallium-Komplexe mit Mono- und Dialkyldithiocarbamaten über Salzmetathesereaktionen in guten Ausbeuten (> 80%) darstellen lassen. Die Komplexe wurden mittels ¹H-, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Elementaranalytik, thermogravimetrischen Analysen und hochauflösender ESI- oder FD-Massenspektrometrie untersucht. Die Indium-Komplexe [In(S₂CNHⁿBu)₃] **31** und [In(S₂CNH^tBu)₃] zersetzen sich bei 152 °C bzw. 181 °C im Vergleich zu dem Komplex [In(S₂CNEt₂)₃] (354 °C) bei einer um 202 °C bzw. 173 °C niedrigeren Temperatur.

Der entsprechende Gallium-Komplex $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **35** zersetzt sich bei 178 °C und damit im Vergleich zu $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ **33** (317 °C) bei einer um 139 °C niedrigeren Temperatur. Im Vergleich mit den thermogravimetrischen Daten der Monoalkyldithiocarbamat-ILs zeigen diese Ergebnisse, dass erst die Bindung zu einem Metallion die Zersetzungsenergie herabsetzt (vgl. Abschnitt 1). Die entsprechenden Indium-Komplexe wurden zusätzlich mittels TGA-MS untersucht, um Rückschlüsse auf den Zersetzungsmechanismus zu ziehen. Die Rückstände der thermogravimetrischen Untersuchungen wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie als M_2S_3 ($\text{M} = \text{In}, \text{Ga}$) identifiziert. Dabei wurden bei den Rückständen ausgehend von $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ **31** und $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **32** oxidische Verunreinigungen in Form von In_2O_3 identifiziert. In_2S_3 und Ga_2S_3 sind elektronische Halbleiter und sind besonders in sogenannten CIGS-Materialien für die Halbleiterforschung interessant.



5. Präkursoren auf Basis von Molybdän zur Abscheidung von MoS₂

Molybdändisulfid MoS₂ ist ein interessantes, vielfältig einsetzbares Material (vgl. Einleitung Abschnitt 6). Die bisher erforschten Synthesewege für den Bereich elektronischer Halbleiter sind oftmals nicht zielführend, da großflächige, defektfreie 2D-MoS₂-Schichten bislang nicht herstellbar sind. In dieser Arbeit wurden verschiedene Ansätze zur Darstellung von MoS₂ aus verschiedenen Präkursoren verfolgt.

Dabei spielt die thermische Zersetzung von geeigneten Ausgangsmaterialien eine besondere Rolle. Die Arbeitsgruppe um O'BRIEN stellte in einem solchen sogenannten *Top-Down*-Ansatz MoS₂ aus schwefelbasierten Molybdän-Komplexen dar.^[111,112] Dabei wurden zweikernige Molybdän-Komplexe mit Dithiocarbamat- oder Xanthogenat-Liganden in heißem Oleylamin thermisch zu MoS₂ zersetzt.^[112] In einer anderen Arbeit wurden einkernige Molybdän-Dithiocarbamat-Komplexe über ein Aerosol-unterstützten CVD-Prozess auf Glassubstraten aufgetragen und dort zu MoS₂ in Form von Nanoröhren zersetzt.^[111]

Aufgrund der Veröffentlichungen von KIM *et al.* und LIU *et al.*, die zeigen konnten, dass Lösungen von (NH₄)₂[MoS₄] thermisch erfolgreich zu MoS₂-Dünnschichten zersetzt werden können. Tetrathiomolybdate wurden im Rahmen dieser Arbeit weiter untersucht (vgl. Abschnitt 5.2).^[155,156] Durch die Reaktion von Tetrathiomolybdaten mit geeigneten Elektrophilen sollte ein Zugang von MoS₂ aus Lösung untersucht werden.

Desweiteren wurden verschiedene Anionen des Typs [MoCl₆]⁻ⁿ (n = 1, 2, 3) in Kombination mit 1-*n*-Butyl-3-Methylimidazolium-Kation dargestellt (Abschnitt 5.3). Ein weiterer Ansatz sollte mit der Umsetzung von BMIM₂[MoCl₆] mit der ionischen Flüssigkeit BMIM[SH] untersucht werden, um MoS₂ bei Raumtemperatur zu erhalten.

Außerdem wurden verschiedene Molybdän-Komplexe mit schwefelbasierten Liganden dargestellt und hinsichtlich der thermischen Zersetzung zu MoS₂ untersucht (vgl. Abschnitt 5.1). Die molybdänbasierten Verbindungen, die erfolgreich zu MoS₂ zersetzt werden konnten, wurden weiterhin auf ihre Eignung zu einer lösungsbasierten Auftragung mittels *Spincoating* und anschließendem *Annealing* untersucht, mit dem Ziel, MoS₂-Dünnschichten darzustellen. Bei der Auswahl von potentiellen MoS₂-Präkursoren für Abscheidungsanwendungen spielen im Allgemeinen mehrere Faktoren eine Rolle. Die entsprechende Verbindung sollte folgende Eigenschaften besitzen:

- definierter Zerfall zu MoS₂ ohne Verunreinigungen
- Liganden mit möglichst geringem Molekulargewicht
- geringes Gesamtmolekulargewicht
- hoher Anteil von Mo und S im Molekül
- gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln
- stabil bei Raumtemperatur
- gute Benetzung der zu beschichtenden Oberfläche → niedrige Viskosität der Lösung

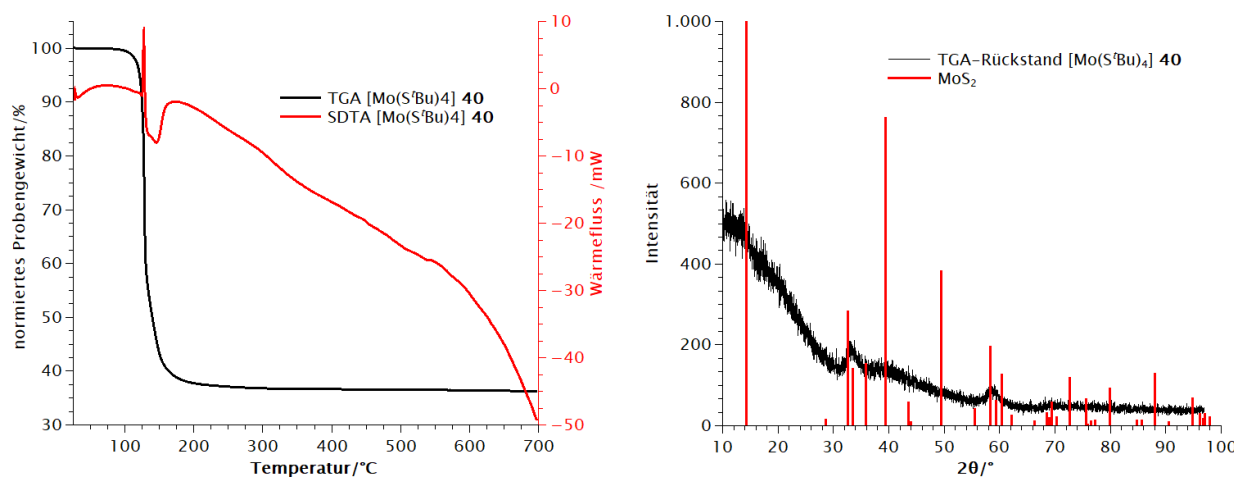
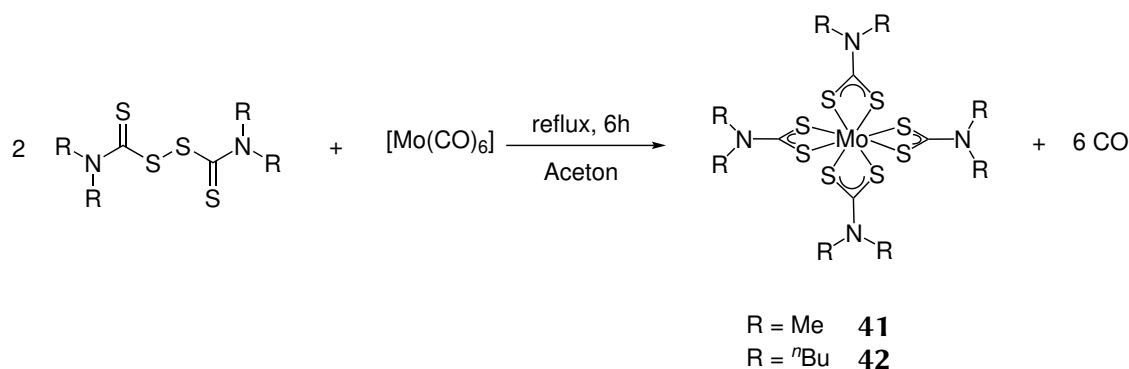


Abbildung 5.50.: Links: TGA- (schwarz) und SDTA (rot)-Kurven von [Mo(S^tBu)₄] 40; Rechts: Pulverdiffraktogramm des TGA-Rückstandes im Vergleich zu den Reflexen für MoS₂.^[250]

Signal zwischen 130 °C und 165 °C (vgl. Abbildung 5.50). Dies deutet auf die Bildung stabiler Produkte hin, wobei die Zersetzung insgesamt endotherm zu sein scheint. Unter der Annahme, dass die Verbindung ohne vorgelagerten Verdampfungsprozess vollständig zu MoS₂ zerfällt, ist ein Rückstand von 35% zu erwarten. Der Gesamtmassenabbau ist mit einem Wert von 64% und dem damit verbleibenden Rückstand von 36% in guter Übereinstimmung mit dem erwarteten Ergebnis. Der Rückstand wurde anschließend mittels Röntgenpulverdiffraktometrie auf kristallines MoS₂ untersucht. Wie das Diffraktogramm in Abbildung 5.50 zeigt, wurde kein kristallines MoS₂ erhalten. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass es sich bei dem Material um amorphes MoS₂ handelt. Diese Hypothese wurde nicht weiter verfolgt.

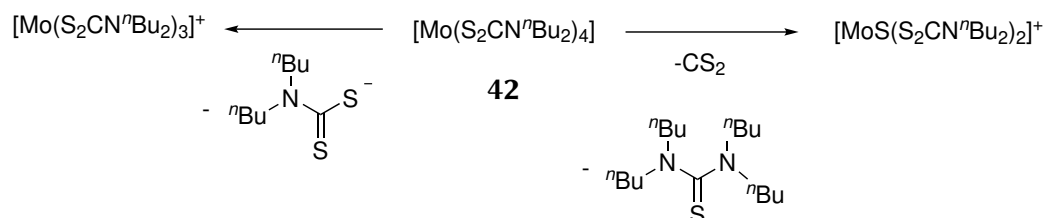
5.1.2. Dialkyldithiocarbamat-Komplexe des Molybdäns (41, 42)

[Mo(S₂CNMe₂)₄] 41 und [Mo(S₂CNⁿBu₂)₄] 42 stellen zwei literaturbekannte Vertreter von Molybdän-Komplexen mit Dialkyldithiocarbamat-Liganden dar.^[248,249] Diese wurden nach Literaturvorschrift durch Reaktion von [Mo(CO)₆] mit zwei Äquivalenten Tetra.methyl- bzw. Tetra-*n*-butylthiuramdisulfid in Aceton unter Rückfluss dargestellt (vgl. Schema 5.33). Im Vergleich weist [Mo(S₂CNⁿBu₂)₄] 42 eine bessere Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln auf. Die erhöhte Löslichkeit ist auf die größeren Alkylgruppen des S₂CNⁿBu₂-Liganden zurückzuführen.



Schema 5.33: Darstellung von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_4]$ **41** und $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_4]$ **42** nach JOWITT *et. al.* bzw. MALIK *et. al.*^[248,249]

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_4]$ **41** und $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_4]$ **42** in CDCl_3 lieferten keine Signale, die den Verbindungen zugeordnet werden konnten. In der Literatur sind bisher keine NMR-spektroskopischen Daten veröffentlicht. Es wurden hochauflösende ESI- und APCI-massenspektrometrische Untersuchungen durchgeführt und entsprechend der gefundenen Masse-zu-Ladungsverhältnisse und des Isotopenmusters ausgewertet. Von beiden Komplexen konnte das Molekülsignal ($[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_4]$ **41**: $\frac{m}{z} = 577.8806$, $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_4]$ **42**: $\frac{m}{z} = 914.2569$) identifiziert werden.



Schema 5.34: Mögliche Fragmentierung von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_4]$ **42** unter ESI-Messbedingungen.

Im Fall von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_4]$ **42** konnten neben dem Moleküllion auch Signale von Komplexfragmenten, bei denen Liganden abgespalten wurden, identifiziert werden. Eines dieser Fragmente entspricht dem Molekülsignal, bei dem ein Ligand abgespalten wurde ($[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_3]^+$: $\frac{m}{z} = 710.1688$). Ein weiteres Signal konnte einem Moleküllion zugeordnet werden, bei dem ein weiterer Ligand vom Komplex abgespalten wird, wobei eines der Schwefelatome des Liganden am Molybdän verbleibt. Dies könnte mit der Abspaltung eines Tetra-*n*-Butylthioharnstoffs sowie CS_2 erklärt werden. Bei ESI-massenspektrometrischen Untersuchungen konnte der Signalsatz bei $\frac{m}{z} = 538.0527$ einem Molekülfragment mit einer Zusammensetzung von $[\text{MoS}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_2]^+$ zugeordnet werden, was den zuvor beschriebenen Zersetzungspfad unterstützt (vgl. Schema 5.35). Die Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchungen sind in Tabelle 5.19 zusammengefasst.

Tabelle 5.19.: Zusammenfassung der massenspektrometrischen Ergebnisse von [Mo(S₂CNMe₂)₄] **41** und [Mo(S₂CNⁿBu₂)₄] **42** mit Angabe über die verwendete Methode, dem gefundenen und berechneten $\frac{m}{z}$ -Verhältnis, der entsprechenden Zusammensetzung und deren Zuordnung zu Molekülfragmenten.

Verbindung	Methode	Masse gef. / $\frac{m}{z}$	Zusammen- setzung	Masse ber. / $\frac{m}{z}$	Zuordnung
[Mo(S ₂ CNMe ₂) ₄] 41	APCI(+)	577.8806	MoN ₄ S ₈ C ₁₂ H ₂₄	577.8806	[Mo(S ₂ CNMe ₂) ₄] ⁺
[Mo(S ₂ CN ⁿ Bu ₂) ₄] 42	ESI(+)	914.2569	MoN ₄ S ₈ C ₃₆ H ₇₂	914.2568	[Mo(S ₂ CN ⁿ Bu ₂) ₄] ⁺
[Mo(S ₂ CN ⁿ Bu ₂) ₄] 42	ESI(+)	710.1688	MoN ₃ S ₆ C ₂₇ H ₅₄	710.1691	[Mo(S ₂ CN ⁿ Bu ₂) ₃] ⁺
[Mo(S ₂ CN ⁿ Bu ₂) ₄] 42	ESI(+)	538.0527	MoN ₂ S ₅ C ₁₈ H ₃₆	538.0528	[MoS(S ₂ CN ⁿ Bu ₂) ₂] ⁺

Die Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen von [Mo(S₂CNMe₂)₄] **41** und [Mo(S₂CNⁿBu₂)₄] **42** stimmen mit Ausnahme des Schwefelwertes gut mit den Angaben in der Originalliteratur sowie den für die beiden Komplexe berechneten Werten überein.^[248,249] Die Abweichung der Schwefel-Werte lässt sich dadurch begründen, dass die zu bestimmenden, hohen Werte außerhalb des Kalibrationsbereichs lagen. Die Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen sind in Tabelle 5.20 zusammengefasst.

Tabelle 5.20.: Vergleich der Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen der Komplexe [Mo(S₂CNMe₂)₄] **41** und [Mo(S₂CNⁿBu₂)₄] **42** mit den berechneten Werten der entsprechenden Zusammensetzung.

Verbindung	gefundene (berechnete) Anteile/ %			
	C	H	N	S
[Mo(S ₂ CNMe ₂) ₄] 41	25.53 (24.99)	4.26 (4.19)	9.64 (9.71)	47.19 (44.47)
[Mo(S ₂ CN ⁿ Bu ₂) ₄] 42	47.19 (47.34)	8.16 (7.95)	6.19 (6.13)	25.13 (28.08)

Die Komplexe [Mo(S₂CNMe₂)₄] **41** und [Mo(S₂CNⁿBu₂)₄] **42** wurden thermogravimetrisch (25 - 700°C; 10 $\frac{K}{min}$) untersucht, um zu prüfen ob sich bei der thermischen Zersetzung MoS₂ bildet (Abbildung 5.51).

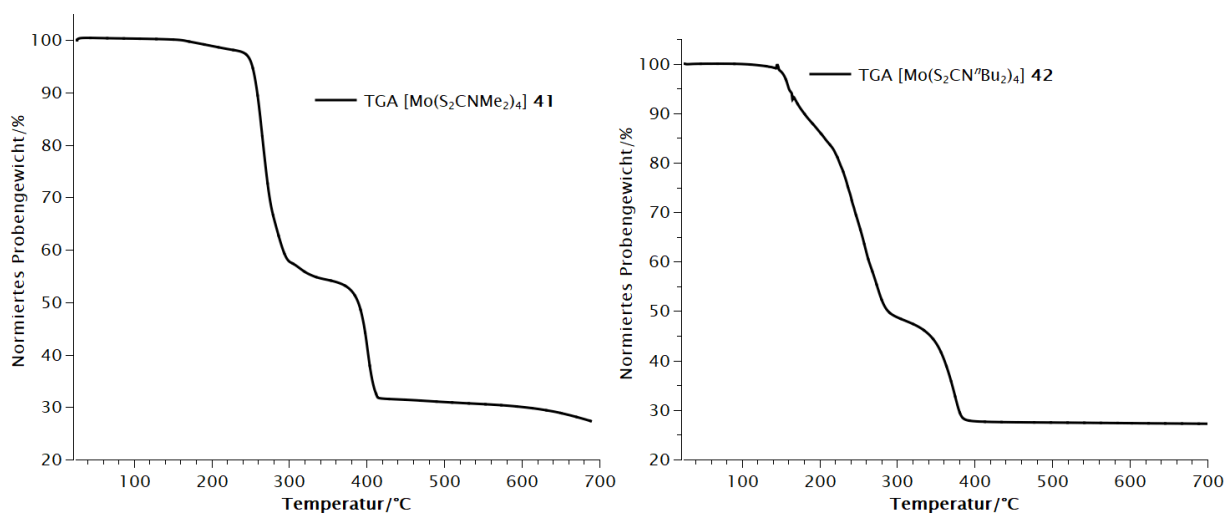


Abbildung 5.51.: Links: TGA-Kurve von [Mo(S₂CNMe₂)₄] **41**. Rechts: TGA-Kurve von [Mo(S₂CN^tBu₂)₄] **42**.

Die Zersetzungstemperatur (3%-Abbau) kann bei 248 °C (**41**) bzw. 156 °C (**42**) beobachtet werden. Die TGA-Kurven der untersuchten Verbindungen zeigen jeweils einen zweistufigen Verlauf. Die maximalen Abbaugeschwindigkeiten wurden bei [Mo(S₂CNMe₂)₄] **41** mit 266 °C und 402 °C, bei [Mo(S₂CN^tBu₂)₄] **42** mit 156 °C und 373 °C bestimmt. Bei [Mo(S₂CNMe₂)₄] **41** ist ein Plateau zwischen 330 °C und 370 °C mit einem Masseverlust von 46% zu beobachten, bei [Mo(S₂CN^tBu₂)₄] **42** zwischen 300 °C und 330 °C mit einem Masseverlust von 51% zu beobachten.

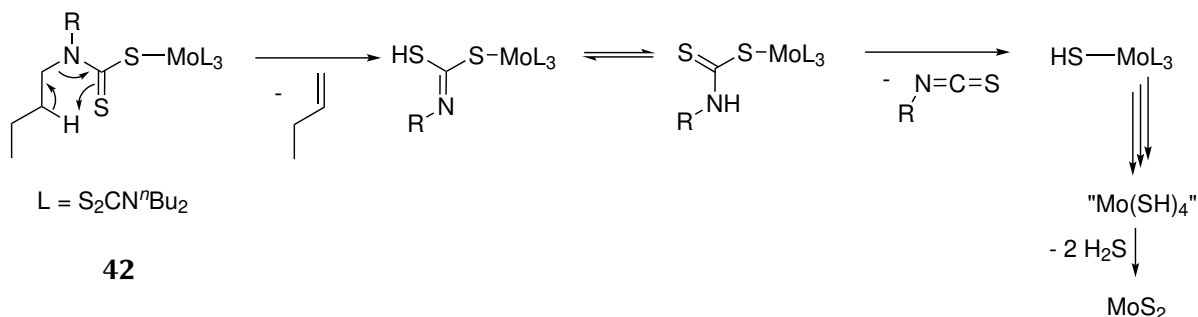
Im Fall einer vollständigen Zersetzung der Komplexe zu MoS₂ ist mit einem Rückstand von 28% für [Mo(S₂CNMe₂)₄] **41** bzw. 18% für [Mo(S₂CN^tBu₂)₄] **42** zu rechnen. Während der erwartete Masseverlust von [Mo(S₂CNMe₂)₄] **41** mit 72% in sehr guter Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert ist, weicht der entsprechende Masseverlust bei [Mo(S₂CN^tBu₂)₄] **42** mit 72% um 10 Prozentpunkte von dem erwarteten Rückgang von 82% ab. Dies könnte durch eine nicht vollständigen Zersetzung der Verbindung erklärt werden.

Dass [Mo(S₂CN^tBu₂)₄] **42** eine geringere Zersetzungstemperatur aufweist als [Mo(S₂CNMe₂)₄] **41** stimmt nicht mit dem Trend überein, dass die thermische Zersetzungstemperatur mit steigender Molekularmasse zunimmt. In diesem Fall kann davon ausgegangen werden, dass unterschiedliche Zersetzungsmechanismen von [Mo(S₂CNMe₂)₄] **41** und [Mo(S₂CN^tBu₂)₄] **42** zu unterschiedlichen Zersetzungstemperaturen führen.

In der Literatur wird die Zersetzung von Komplexen mit Xanthogenat-, Dithiocarbamat- oder Trithiocarbonat-Liganden mit der sogenannten CHUAGEV-Eliminierung erklärt.^[251–253] Die CHUAGEV-Eliminierung behandelt die thermische Zersetzung von Estern der Xanthogensäure zu Olefinen und Xanthogensäuren über eine β -H-Eliminierung (Schema 5.35). Xanthogensäuren sind in der Regel wenig stabil und zerfallen ihrerseits zu COS und dem entsprechenden Thiol.^[254] Übertragen auf die Zersetzung von Dithiocarbamat-Ester bilden sich dementsprechend ein Olefin und eine Dithiocarbaminsäure, die wiederum zum entsprechenden Amin und CS₂ zerfällt.^[255] Für Dithiocarbamat-Metall-Komplexe wurden verschiedene Zersetzungsprodukte beschrieben, die je

nach Metall-Komplex und Zersetzungsbedingungen zu Thiocyanaten, Sulfiden oder elementarem Metall zerfielen.^[255]

Da bei [Mo(S₂CNMe₂)₄] **41** im Gegensatz zu [Mo(S₂CNⁿBu₂)₄] **42** keine β-H-Eliminierung stattfinden kann, könnte dies die Ursache einer höheren Zersetzungstemperatur sein. Eine denkbare CHUGAEV-typische Zersetzungsreaktion von [Mo(S₂CNⁿBu₂)₄] **42** ist in Schema 5.35 abgebildet.



Schema 5.35: Denkbare Zersetzungsmechanismus von [Mo(S₂CNⁿBu₂)₄] **42** angelehnt an eine CHUGAEV-Eliminierung.^[251,254]

Weiterhin ist es jedoch wahrscheinlich, dass sich MoS₂ in einer CHUGAEV-typischen, einstufigen Zersetzungsreaktion bildet, da die β-H-Eliminierung Aktivierungsenergie benötigt und die nachfolgenden Zersetzungsschritte instabile Zwischenprodukte wie „Mo(SH)₄“ aufweisen. Eine einstufige Zersetzung kann jedoch in den jeweiligen TGA-Kurven nicht beobachtet werden. Daher könnten auch vier konzertierte Einzelschritte vorliegen, welche jedoch aufgrund nicht nachweisbarer Zwischenstufen nicht erörtert werden. Es ist final nicht möglich einen exakten Zersetzungsmechanismus für diese beiden Komplexe zu formulieren. Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse wurden in Tabelle 5.21 zusammengefasst.

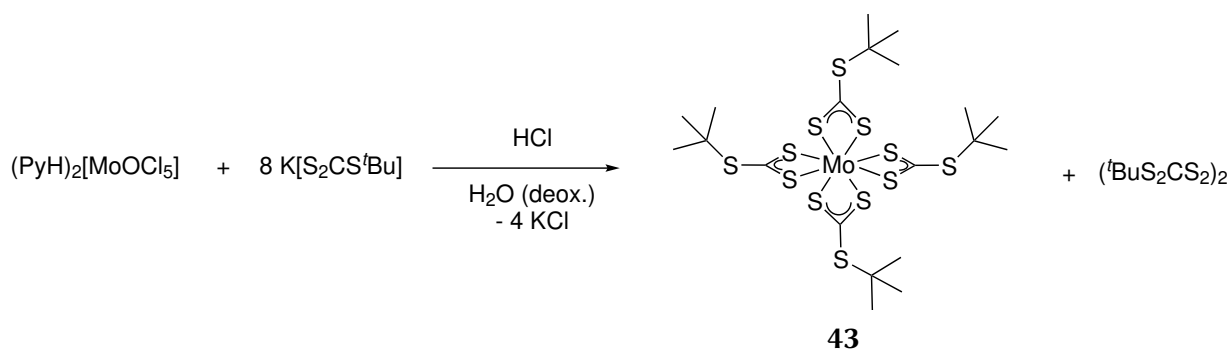
Tabelle 5.21.: Ergebnisse der TGA mit 3%-Abbau, max. Abbaugeschwindigkeit T_{MA}, Masseabbau M von [Mo(S₂CNMe₂)₄] **41** und [Mo(S₂CNⁿBu₂)₄] **42** und der berechneten Restmasse $\frac{M(\text{MoS}_2)}{M(\text{Komplex})}$ ∴

	3%-Abbau	Stufen	T _{MA}	M	$\frac{M(\text{MoS}_2)}{M(\text{Komplex})}$
	°C		°C	%	%
[Mo(S ₂ CNMe ₂) ₄] 41	248	2	266 402	46 72	72
[Mo(S ₂ CN ⁿ Bu ₂) ₄] 42	156	2	259 373	51 72	82

5.1.3. Molybdän-tetrakis-*tert*-butyltrithiocarbonat (43)

Molybdän-tetrakis-*tert*-butyltrithiocarbonat **43** wurde erstmals 1977 von HYDE und ZUBIETA dargestellt und im Jahr 1982 von SMITH dessen optische und elektronische Eigenschaften untersucht.*et al.*^[99,100] In der Literatur findet dieser Komplex seither keine Erwähnung mehr. Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, inwieweit sich der Komplex $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$, der neben Molybdän nur aus Schwefel- und Kohlenwasserstoffeinheiten aufgebaut ist, zur Darstellung von MoS_2 mittels thermischer Zersetzung eignet.

SMITH *et al.* synthetisierten die Verbindung **43** über eine Salzmetathesereaktion ausgehend von $(\text{PyH})_2[\text{MoOCl}_5]$ mit acht Äquivalenten $\text{NaS}_2\text{CS}^t\text{Bu}$ in deoxygeniertem Wasser.^[100] Dabei kommt es neben dem Ligandenaustausch auch zu einer Redoxreaktion, bei der Mo(V) zu Mo(IV) reduziert und ein Äquivalent $\text{NaS}_2\text{CS}^t\text{Bu}$ zu dem Disulfid $(^t\text{BuS}_2\text{CS}_2)_2$ oxidiert wird (Schema 5.36).



Schema 5.36: Darstellung von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** nach SMITH *et al.*^[100]

Bei der Reproduktion der Synthesevorschrift von SMITH *et al.* wurde beobachtet, dass das grüne $(\text{PyH})_2[\text{MoOCl}_5]$ beim Lösungsvorgang zu einer braunen Lösung führte. Dies kann damit erklärt werden, dass es beim Lösungsprozess von $(\text{PyH})_2[\text{MoOCl}_5]$ in Wasser zu einem Ligandenaustausch von Chlorid zu einem Oxo-Liganden kommt. Dieser Prozess ist jedoch reversibel und kann durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure umgekehrt werden. Aus diesem Grund wurde die $(\text{PyH})_2[\text{MoOCl}_5]$ -Lösung vor der Zugabe zur Trithiocarbonat-Lösung mit konzentrierter HCl stark angesäuert.

Die stark sauren Reaktionsbedingungen sind zudem von Vorteil, da neben den Chlorid-Liganden auch das stark gebundene, aber protonenaffine Oxid durch den Trithiocarbonat-Liganden substituiert werden soll.

Die Lösung von (PyH)₂[MoOCl₅] wurde anschließend zu einer Lösung NaS₂CS^tBu in Wasser gegeben, wodurch es zur Bildung eines tiefblauen Niederschlags kam. Nach Extraktion des Feststoffs mit Dichlormethan (DCM) sowie einer säulenchromatographischen Reinigung in DCM:Pentan (1:5 - 2:1), bei der das entsprechende Disulfid (R_f (DCM:Pentan (1:5)) = 0.7) in Form einer gelben Bande entfernt wurde, konnte der gewünschte Komplex als tiefblauer, kristalliner Feststoff (R_f (DCM:Pentan (1:5)) = 0.3) erhalten werden (vgl. Abbildung 5.52). Die Modifizierung der Reaktionsvorschrift hat zur Folge, dass die Ausbeute von 33% auf 70% gesteigert werden konnte.^[100] [Mo(S₂CS^tBu)₄] **43** wurde in CDCl₃ ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei liefert das ¹H-NMR-Spektrum lediglich ein Signal in Form eines Singulets bei 1.64 ppm, welches der ^tBu-Gruppe zugeordnet werden kann. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 31.1 ppm, welches den Methylgruppen der ^tBu-Gruppe zugeordnet werden konnte. Die quartären Kohlenstoffatome wurden nicht detektiert. In der ESI-massenspektrometrischen Untersuchung wurde ein Signalsatz bei einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von $\frac{m}{z} = 624.8377$ beobachtet, welches dem Fragment [MoS(S₂CSBu)₃]⁺ entspricht und die Abspaltung einer SCS^tBu-Einheit zeigt.

Das Ergebnis der elementaranalytischen Untersuchung von [Mo(S₂CS^tBu)₄] **43** stimmen mit Ausnahme des Schwefelwertes gut mit den berechneten Werten überein. Die Abweichung des Schwefel-Wertes lässt sich dadurch erklären, dass dieser oberhalb des Kalibrationsbereichs liegt. Das Ergebnis der elementaranalytischen Untersuchung wurden in Tabelle 5.22 zusammengefasst.

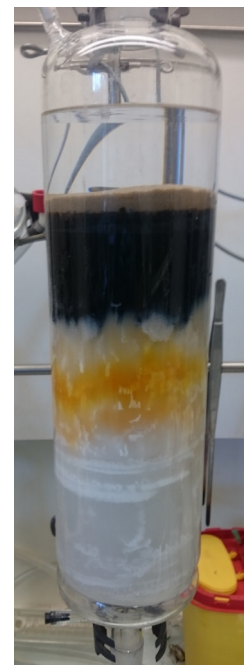


Abbildung 5.52.: Säulenchromatographische Reinigung von [Mo(S₂CS^tBu)₄] **43**.

Tabelle 5.22.: Ergebnis der elementaranalytischen Untersuchung von [Mo(S₂CS^tBu)₄] **43** und berechnete Werte.

Verbindung	gefundene (berechnete) Gehalte / %			
	C	H	N	S
[Mo(S ₂ CS ^t Bu) ₄] 43	32.18 (31.73)	4.95 (4.79)	0.00 (0.00)	52.68 (50.81)

[Mo(S₂CS^tBu)₄] **43** wurde thermogravimetrisch (25 - 700°C; 10 $\frac{K}{min}$) untersucht, um zu prüfen ob sich bei der thermischen Zersetzung MoS₂ bildet (Abbildung 5.53). Dabei wurden parallel zu dieser TGA/SDTA-Untersuchung die flüchtigen Zersetzungsprodukte mittels gekoppelter Massenspektrometrie untersucht.

Der Abbau von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** zeigt einen einstufigen Verlauf. Die Zersetzungstemperatur wurde bei 162 °C (3%-Abbau) detektiert und die maximale Abbaugeschwindigkeit wurde bei 176 °C beobachtet.

Der Gesamtmassenabbau beträgt 78% und entspricht damit ideal dem theoretischen Abbau unter der Annahme, dass das Zersetzungsprodukt aus MoS_2 besteht.

Die SDTA-Kurve zeigt bei 187 °C ein exothermes Signal, welches mit der Zersetzung des Komplexes einhergeht.

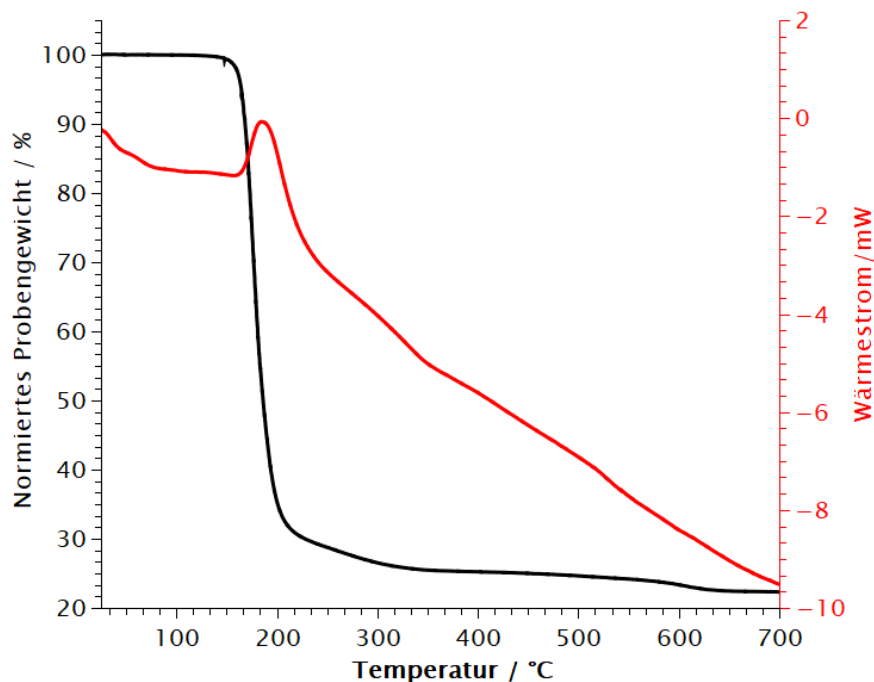


Abbildung 5.53.: TGA- (schwarz) und SDTA (rot)-Kurve von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43**.

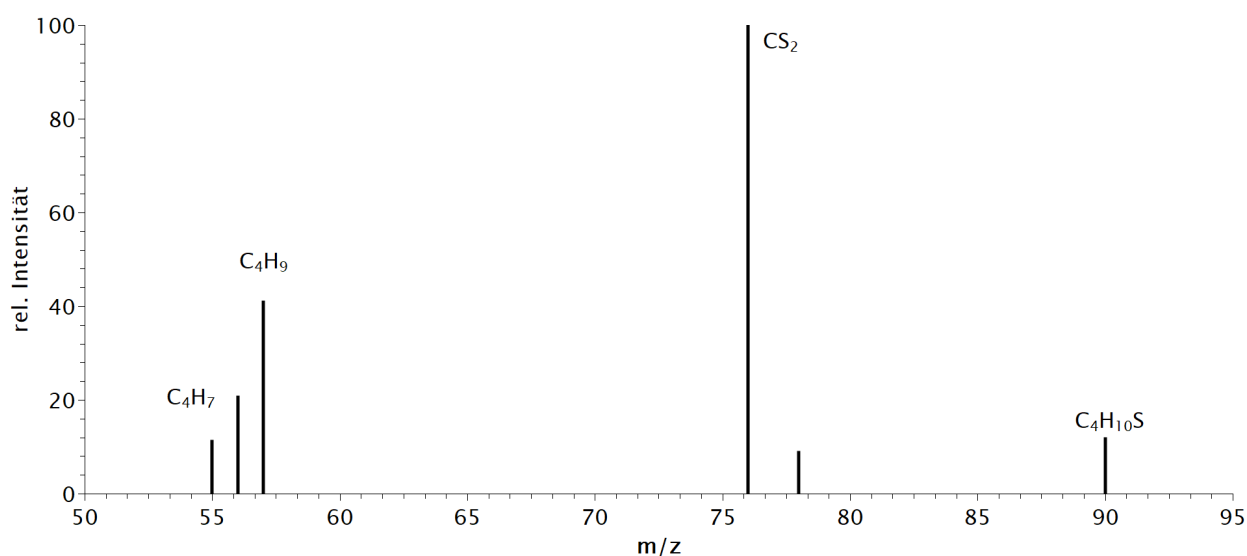


Abbildung 5.54.: Detektierte Masse-zu-Ladungsverhältnisse ($\frac{m}{z}$) bei der thermischen Zersetzung von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** bei 178 °C (maximaler Ionenstrom).

Bei der Messung des gekoppelten TGA-MS (maximaler Ionenstrom bei 178 °C) wurden Signale mit $\frac{m}{z} = 55, 56, 57, 76, 78$ und 90 detektiert. Die Signale $\frac{m}{z} = 55 - 57$ lassen sich Fragmenten der *tert*-Butyl-Gruppe zuordnen. Die Signale mit $\frac{m}{z} = 76$ und 78 können auf das Moleküllionenmuster von CS₂ zurückgeführt werden, wobei das Signal $\frac{m}{z} = 76$ der Zusammensetzung $^{12}\text{C}_1^{32}\text{S}_2$ und das Signal bei $\frac{m}{z} = 78$ der Zusammensetzung $^{12}\text{C}_1^{32}\text{S}_1^{34}\text{S}_1$ entspricht (natürliche Häufigkeit ^{34}S : 4%, ^{32}S : 95%). Das Signal bei $\frac{m}{z} = 90$ kann dem Fragment C₄H₁₀S zugeordnet werden, welches *tert*-Butylmercaptan entspricht. In Abbildung 5.54 ist das Spektrum bei dem maximalen Ionenstrom dargestellt.

Der Rückstand nach erfolgter Zersetzung des Komplexes wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Die Signale des entsprechenden Diffraktogramms (Abbildung 5.55) unterstützen nicht die gewünschte Bildung von MoS₂. Stattdessen weisen die Signale des Diffraktogramms auf die Bildung von MoO₃ hin (vgl. Abbildung 5.55). Die Reaktion mit Luftsauerstoff stellt die wahrscheinlichste Ursache für die Bildung von MoO₃ dar. MoS₂ oxidiert an Luft bekanntlich oberhalb von 330 °C zu MoO₃.^[256,257]

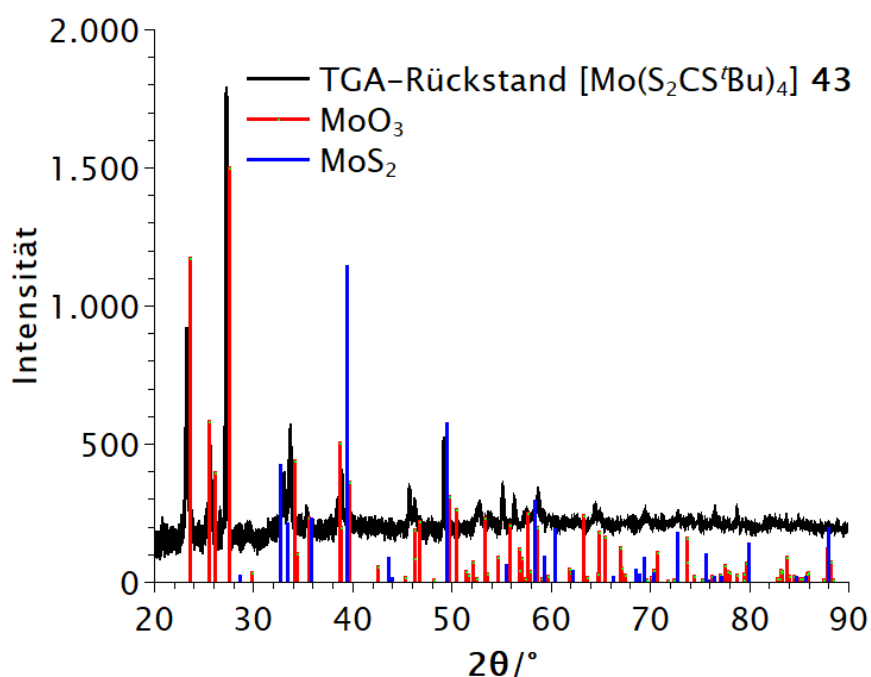
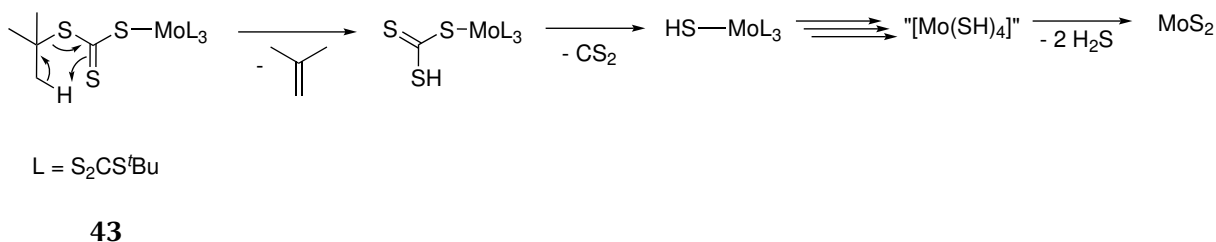


Abbildung 5.55.: Röntgenpulverdiffraktogramm des TGA-Rückstands von [Mo(S₂CSiBu)₄] 43 im Vergleich zu den Reflexen der literaturbekannten Verbindungen MoO₃^[258] und MoS₂.^[250]

Bei $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** scheint eine Zersetzung nach dem Vorbild einer CHUAGEV-Eliminierung plausibel. So spaltet sich bei der thermischen Zersetzung über eine β -H-Eliminierung *iso*-Buten ab. Der verbleibende Trithiocarbonsäure-Ligand ist naturgemäß instabil und zersetzt sich unter Abspaltung von CS_2 zu einem SH-Liganden. Auf diesem Wege könnte sich formal „ $\text{Mo}(\text{SH})_4$ “ bilden, woraus sich wiederum unter Abspaltung von H_2S MoS_2 bildet. Dieser potentielle Reaktionsmechanismus wird durch den Nachweis von CS_2 und den entsprechenden Alkylresten unterstützt. In Schema 5.37 ist dieser Vorschlag eines Zersetzungsmechanismus veranschaulicht.



Schema 5.37: Vorschlag eines Mechanismus der Zersetzung von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43**.

Erstmalig konnte die Molekülstruktur im Festkörper von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** aufgeklärt werden (Abbildung 5.56). Ein geeigneter Kristall konnte aus CHCl_3 -Lösung des Komplexes erhalten werden. Der Komplex kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $I4_1/a$ mit acht Formeleinheiten je Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befindet sich die Hälfte des Komplexes, welche entsprechend den Symmetrieeoperatoren und den Koordinaten der einzelnen Atome das Molekül vervollständigen.

Tabelle 5.23 zeigt den Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_4]$ **42** und $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43**. Dabei ist zu erkennen, dass die Bindungslängen und -winkel in den Komplexen $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_4]$ **42** und $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** eine ähnliche Größenordnung aufweisen. Naturgemäß sind die Bindungslängen und -winkel der entsprechenden C-X (X = S, N) vom entsprechenden Atom abhängig und werden deswegen nicht miteinander verglichen. Die Bindungssituation am Komplexzentrum ist in beiden Fällen ähnlich: Die Molybdän(IV)-Zentralatome sind jeweils von vier bidentaten Liganden umgeben. Dabei sind die Mo-S-Bindungen im Dithiocarbamat-Komplex mit 2.527(10)-2.537(10) Å etwas kürzer als im Trithiocarbonat-Komplex mit 2.582(2) - 2.611(2) Å. Die C-S-Bindungslängen und -winkel am Zentralatom sowie die des CS_2 -Kohlenstoffs liegen in einer vergleichbaren Größenordnung.

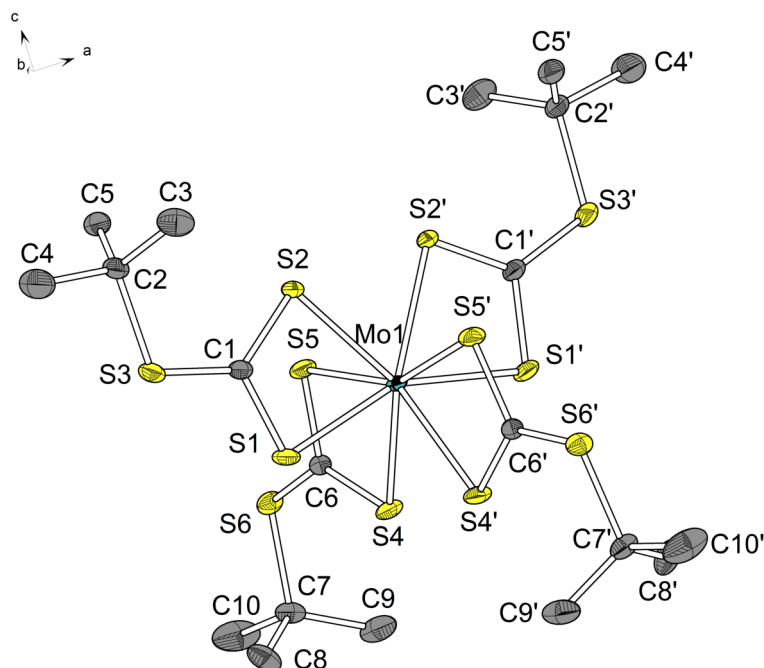


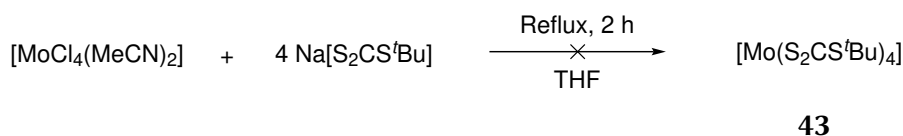
Abbildung 5.56.: Molekülstruktur von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** im Festkörper. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /°: Mo1-S1: 2.502(1), Mo1-S2: 2.534(1), Mo1-S4: 2.531(1), Mo1-S5: 2.500(1), C1-S1: 1.682(2), C1-S2: 1.691(2), C1-S3: 1.724(2), S1-Mo1-S2: 67.06(2), S5-Mo1-S4: 67.10(2), S1-C1-S2: 111.15(8), S1-C1-S3: 119.18(8), S1-C1-S2-Mo1: 0.13(6).

Tabelle 5.23.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Strukturen von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** mit $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_4]$ **42** im Vergleich.^[249]

	$[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ 43	$[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_4]$ 42 ^[249]
	Länge/Å	Länge /Å
Raumgruppe	$I4_1/a$	$C2/c$
Bindung		
M-S1	2.582(2)	2.537(10)
M-S2	2.611(2)	2.527(10)
C1-S1	1.681(2)	1.695(4)
C1-S2	1.691(2)	1.721(3)
C1-X (X = S,N)	1.724(2)	1.334(4)
	Winkel/°	Winkel/°
S1-M-S2	67.06(2)	68.11(3)
S1-C1-S2	111.15(8)	112.3(2)
S1-C1-X (X = S, N)	119.18(8)	123.6(3)

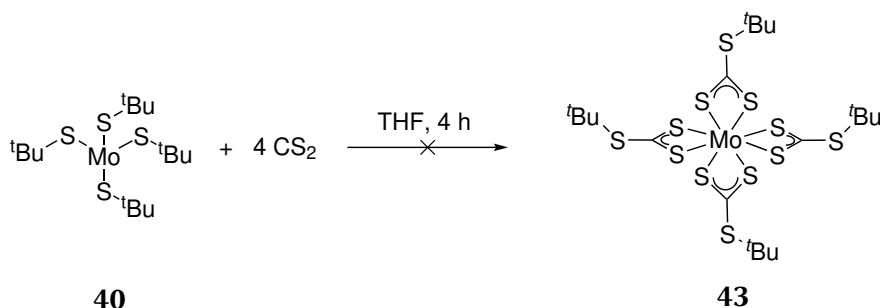
Alternative Darstellungsmethoden

Es wurden weitere Synthesemethoden zur Darstellung von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** untersucht. So sollte $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** über eine Salzmetathesereaktion ausgehend von $[\text{MoCl}_4(\text{MeCN})_2]$ mit $\text{Na}[\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu}]$ in THF unter Rückflussbedingungen dargestellt werden (vgl. Schema 5.38). Während der Reaktion wurde eine Farbänderung des zunächst farblosen Reaktionsgemischs zu dunkelgrün und später braun beobachtet. Versuche, das Reaktionsgemischs über selektive Kristallisation oder mittels Säulenchromatographie aufzureinigen waren nicht erfolgreich. Der Ansatz wurde nicht weiter verfolgt, da keine selektive Reaktion erfolgte.



Schema 5.38: Versuch der Darstellung von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** über eine Salzmetathesereaktion ausgehend von $[\text{MoCl}_4(\text{MeCN})_2]$ und $\text{Na}[\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu}]$.

Desweiteren wurde geprüft, ob die Insertionsreaktion von CS_2 in die Mo-S-Bindung von $[\text{Mo}(\text{S}^t\text{Bu})_4]$ **40** realisierbar ist und zu dem gewünschten Komplex $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** führt (vgl. Schema 5.39).



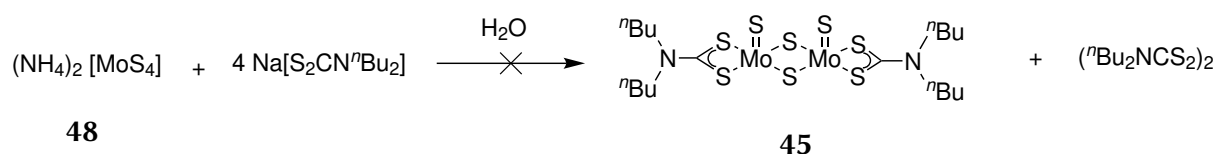
Schema 5.39: Versuch der Darstellung von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** über eine Insertionsreaktion von CS_2 in die Mo-S-Bindungen von $[\text{Mo}(\text{S}^t\text{Bu})_4]$ **40**.

Reaktionen, bei denen CS_2 in eine Metall-Amido-Bindung unter Bildung von Dithiocarbamat-Komplexen - wie beispielsweise $[\text{Sn}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2]$ ^[77] oder $[\text{M}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta}$; $\text{R} = \text{Me, Et, } ^i\text{Pr}$)^[75] - insertiert, sind in der Literatur bekannt. Die Bildung von homoleptischen Dithiocarbamat- oder Trithiocarbonat-Komplexen über diese Syntheseroute wurde bisher nicht beschrieben. $[\text{Mo}(\text{S}^t\text{Bu})_4]$ **40** wurde in THF mit vier Äquivalenten CS_2 bei 0°C versetzt. Da keine Farbänderung zu beobachten war, wurde das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für vier Stunden gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt (vgl. Schema 5.39).

Es konnte ein schwarzer Feststoff erhalten werden, der in gängigen Lösungsmitteln unlöslich war. Bei der Reaktion scheint es zur Zersetzung des thermolabilen [Mo(S^{*n*}Bu)₄] **40** zu kommen. Die Insertion findet nicht selektiv statt, weswegen diese Reaktion nicht weiter verfolgt wurde.

5.1.4. Di- μ -sulfido-bis(thiomolybdän-di-*n*-butyldithiocarbamat) (**45**)

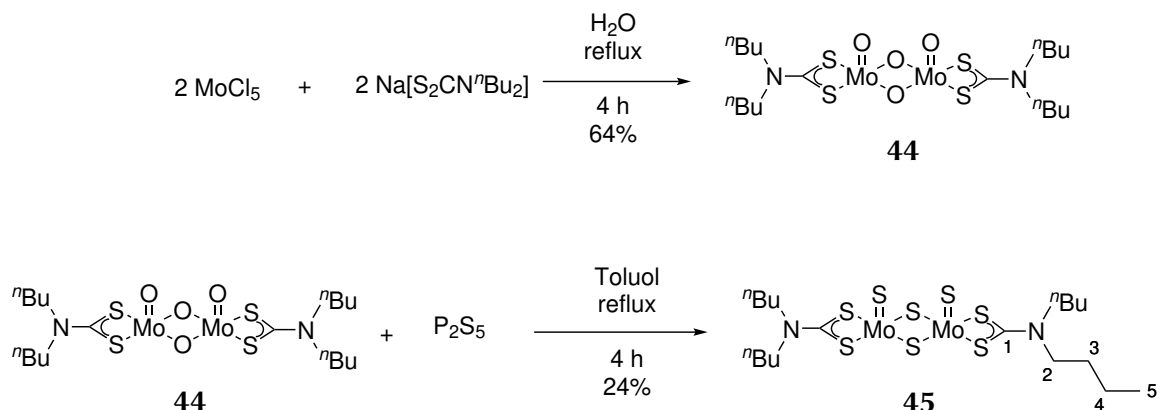
Zweikernige Molybdändithiocarbamat-Komplexe [Mo₂S₄(S₂CNR₂)₂] wurden 1978 erstmals von SAKURAI *et al.* beschrieben.^[259] Diese Verbindungen wurden durch Reaktion von MoO₃ mit einem Äquivalent Dialkylamin und CS₂ mit anschließendem Sauerstoff-Schwefel-Austausch durch Umsetzung mit P₂S₅ erhalten.^[259] NAGARAJA *et al.* veröffentlichten zur Darstellung dieser zweikernigen Komplexe die Reaktion von Ammonium-Tetrathiomolybdat **48** mit vier Äquivalenten Alkalimetalldithiocarbamat (vgl. Schema 5.40).^[260] Dabei wirken zwei der vier Äquivalente des Dithiocarbamats unter Ausbildung von Tetraalkylthiuramdisulfid als Reduktionsmittel. Der Versuch diese Synthesemethode zu reproduzieren, war nicht erfolgreich, was durch Elementaranalytik und NMR-Spektroskopie bestätigt wurde. Diese Reaktion wurde nicht weiter verfolgt.



Schema 5.40: Nicht erfolgreiche Darstellung von [Mo₂S₄(S₂CN^{*n*}Bu₂)₂] **45** angelehnt an NAGARAJA *et al.*^[260]

Aus diesem Grund wurde auf eine zweistufige Syntheseführung nach NEWTON *et al.* bzw. MALIK *et al.* zurückgegriffen.^[249,261] In der ersten Stufe wird durch Reaktion von MoCl₅ mit Natriumdi-*n*-butyldithiocarbamat in Wasser der Komplex [Mo₂O₄(S₂CN^{*n*}Bu₂)₂] **44** erhalten. Hier wird MoCl₅ in Wasser partiell hydrolysiert und durch Ligandenaustausch der Dithiocarbamat-Liganden zum gewünschten Komplex [Mo₂O₄(S₂CN^{*n*}Bu₂)₂] **44** umgesetzt. Die Ausbeute lag mit 64% leicht über der Literatúrausbeute.^[261] In der zweiten Stufe wurde der Komplex [Mo₂O₄(S₂CN^{*n*}Bu₂)₂] **44** mit P₂S₅ in Toluol unter Rückflussbedingungen umgesetzt, wodurch es aufgrund der Oxophilie des Phosphors zu einer O-S-Ligandmetathese kommt (vgl. Schema 5.41). Das durch Extraktion mit Dichlormethan erhaltene Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie in Dichlormethan:^{*n*}Pentan (1:1) aufgereinigt. Die Ausbeute lag mit 24% deutlich unter der Literatúrausbeute von 46% und könnte noch weiter optimiert werden.^[249]

LEE *et al.* wiesen aufgrund der Kristallstrukturanalysen von Komplexen mit Mo₂S₄-Kern darauf hin, dass bevorzugt *syn*-Stereoisomere mit S- bzw. N-basierten Liganden gebildet werden. Hingegen führen Cyclopentadienid-Liganden zur Bildung des *anti*-Stereoisomers.^[262] Bei [Mo₂S₄(S₂CN^{*n*}Bu₂)₂] **45** handelt es sich höchstwahrscheinlich um das *syn*-Isomer. Dies wurde von SPIVACK *et al.* und MALIK *et al.* anhand von Kristallstrukturanalysen nachgewiesen.^[249,263]



Schema 5.41: Zweistufige Darstellung von $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **45**.

Kristallstrukturanalysen und IR-Spektren von $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ und $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **45** weisen signifikante Ähnlichkeiten auf, was zu der Schlussfolgerung führt, dass $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **45** höchstwahrscheinlich in Form des *syn*-Stereoisomer vorliegt.^[264] $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **44** und $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **45** sind diamagnetische Komplexe, was durch eine Mo-Mo-Bindung ($[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]_2$: 2.580(1) Å;^[265] **45**: 2.801 Å^[263]) oder die starken antiferromagnetischen Wechselwirkungen über die verbrückenden S-Liganden erklärt werden kann.^[266]

Die chemischen Verschiebungen der Signale in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **44** und $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **45** liegen im analogen Bereich wie die chemischen Verschiebungen anderer Dithiocarbamat-Komplexe (vgl. Abschnitt 4). $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **44** zeigte aufgrund geringer Löslichkeit keine Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 5.24 zusammengefasst.

Tabelle 5.24.: Chemische Verschiebungen (δ / ppm) der Signale der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **44** und $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **45** (Zuordnung: Nummerierung der Kohlenstoffatome ausgehend von der CS_2 -Gruppe (C_1) bis zur CH_3 -Gruppe der *n*-Butylgruppe (C_5) des NMR aktiven Kerns (C bzw. H)).

Verbindung	δ / ppm	δ / ppm H_2	δ / ppm H_3	δ / ppm H_4	δ / ppm H_5
$[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ 44		3.85-3.91 (m)	1.71-1.81 (m)	1.42 (sext)	0.98 (t)
$[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ 45		3.83-4.03 (m)	1.74-1.87 (m)	1.45 (sext)	1.00 (t)
	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
$[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ 45	207.6	51.7	29.8	20.2	13.8

Weiterhin wurden hochauflösende APCI-Massenspektren aufgenommen und entsprechend der gefundenen $\frac{m}{z}$ -Verhältnisse und des Isotopenmusters ausgewertet. Dabei wurden Signalsätze gefunden, die dem protonierten Komplex [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu)₂] **45** entsprechen. [Mo₂O₄(S₂CNⁿBu)₂] **44** lieferte Signale, die der Kombination des Komplexes mit einem Natrium-Ion entsprechen. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 5.25 zusammengefasst.

Tabelle 5.25.: Zusammenfassung der Ergebnisse der APCI(+)-massenspektrometrischen Untersuchungen von [Mo₂O₄(S₂CNⁿBu)₂] **44** und [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu)₂] **45** mit Angabe des gefundenen und berechneten $\frac{m}{z}$ -Verhältnisses, der entsprechenden Zusammensetzung und der Zuordnung verschiedener Molekülfragmente.

Verbindung	$\frac{m}{z}$ gef.	Zusammen- setzung	$\frac{m}{z}$ ber.	Zuordnung
[Mo ₂ O ₄ (S ₂ CN ⁿ Bu) ₂] 44	688.9564	C ₁₈ H ₃₆ Mo ₂ N ₂ O ₄ S ₄ Na ₁	688.9558	[Mo ₂ O ₄ (S ₂ CN ⁿ Bu) ₂] + Na ⁺
[Mo ₂ O ₄ (S ₂ CN ⁿ Bu) ₂] 44	666.9745	C ₁₈ H ₃₇ Mo ₂ N ₂ O ₄ S ₄	666.9738	[Mo ₂ O ₄ (S ₂ CN ⁿ Bu) ₂] + H ⁺
[Mo ₂ O ₄ (S ₂ CN ⁿ Bu) ₂] 44	538.0531	C ₁₈ H ₃₆ MoN ₂ S ₅	538.0527	[MoS(S ₂ CN ⁿ Bu)] ⁺
[Mo ₂ S ₄ (S ₂ CN ⁿ Bu) ₂] 45	730.8837	C ₁₈ H ₃₇ Mo ₂ N ₂ S ₈	730.8817	[Mo ₂ S ₄ (S ₂ CN ⁿ Bu) ₂] + H ⁺

Die Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen von [Mo₂O₄(S₂CNⁿBu)₂] **44** und [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu)₂] **45** stimmen mit Ausnahme des Schwefelwertes gut mit den berechneten Werten überein.^[248,249]

Die Ergebnisse der elementaranalytischen Ergebnisse sind in Tabelle 5.26 zusammengefasst.

Tabelle 5.26.: Vergleich der Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen von [Mo₂O₄(S₂CNⁿBu)₂] **44** und [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu)₂] **45** mit den berechneten Werten.

Verbindung	gefundene (berechnete) Anteile / %			
	C	H	N	S
[Mo ₂ O ₄ (S ₂ CN ⁿ Bu) ₂] 44	31.36 (32.53)	5.26 (5.46)	4.06 (4.21)	18.61 (19.29)
[Mo ₂ S ₄ (S ₂ CN ⁿ Bu) ₂] 45	29.80 (29.66)	4.99 (4.98)	3.78 (3.84)	36.67 (35.19)

Der Komplex [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu)₂] **45** wurde thermogravimetrisch (25 - 700 °C; 10 $\frac{K}{min}$) hinsichtlich der thermischen Zersetzung zu MoS₂ untersucht (Abbildung 5.57). Die Zersetzungstemperatur (3%-Abbau) liegt bei 254 °C. Die TGA-Kurve von **45** zeigt einen zweistufigen Verlauf. Die erste und signifikantere Stufe, bei der 47% Masseverlust zu beobachten ist, weist eine maximale Abbaugeschwindigkeit von 332 °C auf. Die zweite, eher flache Stufe liegt zwischen 400 °C und 650 °C. Dabei werden weitere 7% der Masse abgebaut. Der Gesamtmassenabbau des Komplexes [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu)₂] **45** liegt bei 54%.

Die SDTA-Kurve zeigt bei einer Temperatur zwischen 180 °C und 220 °C einen endothermen Signalverlauf, der bei 200 °C in einen exothermen Verlauf übergeht. Dies lässt sich nur schwer erklären, da während dieser Temperaturspanne das TGA-Kurve kaum Veränderung zeigt.

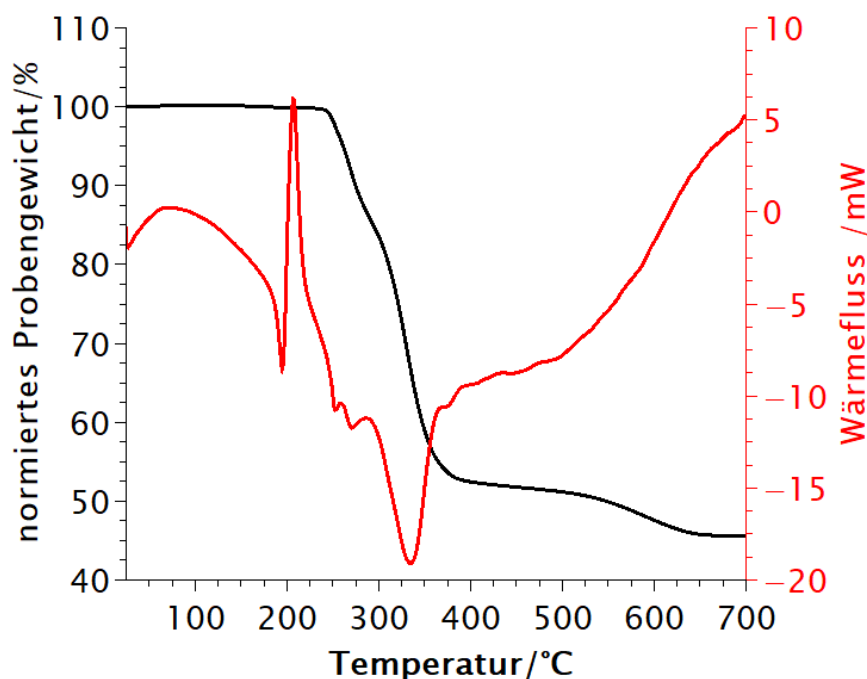
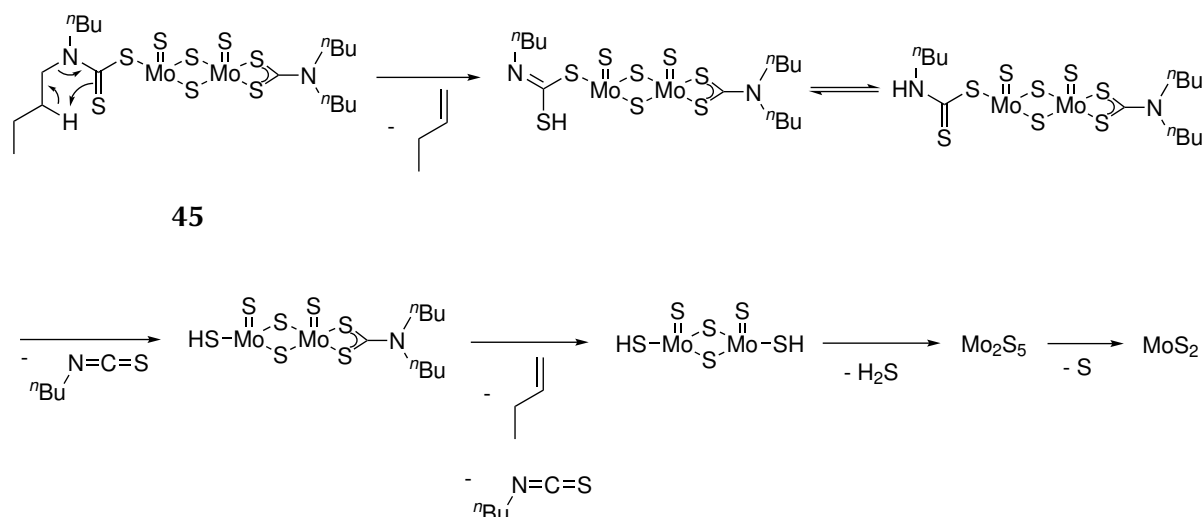


Abbildung 5.57.: TGA- (schwarz) und SDTA (rot)-Kurven von $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^i\text{Bu})_2]$ **45**.

Ein Schmelzpunkt sollte in Form eines endothermen Signals zu beobachten sein, weswegen in diesem Fall nicht von einem Schmelzpunkt ausgegangen werden kann. Bei einer Temperatur von 335 °C ist ein endothermes Signal zu erkennen, welches durch eine endotherme Zersetzung, die durch eine exotherme Zersetzung folgt, erklärt werden kann. Unter der Annahme einer vollständigen Zersetzung des Komplexes zu MoS_2 ist mit einem Rückstand von 44% zu rechnen. Der Rückstand nach der TGA-Messung beträgt 46% und ist damit in recht guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert. Es ist denkbar, dass sich infolge der ersten Zersetzungsstufe das Zwischenprodukt " $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{S}_6$ -" (berechneter Masseabbau: 47%, Masseabbau nach der 1. Stufe: 47%) bildet, welches unter Abgabe von H_2S und elementarem Schwefel (berechneter Masseabbau: 8%) in der zweiten Stufe weiter zu MoS_2 zerfällt.

Die erste Stufe der Zersetzung von $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^i\text{Bu})_2]$ **45** könnte analog einer sogenannten CHUGAEV-Eliminierung erklärt werden. Dabei wird in einem ersten Schritt ein Olefin - im Fall von $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^i\text{Bu})_2]$ 1-Buten - eliminiert und es bildet sich ein Monoalkyldithiocarbamat-Ligand, der jedoch instabil ist und weiter unter Freisetzung von Isothiocyanaten zu einem $[\text{MoS}_4(\text{SH})_2]$ -Molekül zerfällt. Bei der weiteren Zersetzung muss eine Reduktion des Molybdäns von +V zu +IV erfolgen. Diese könnte durch Oxidation von gebundenem Sulfid zu elementarem Schwefel realisiert werden.

Dieser Vorschlag eines Zersetzungsmechanismus ist in Schema 5.42 veranschaulicht.

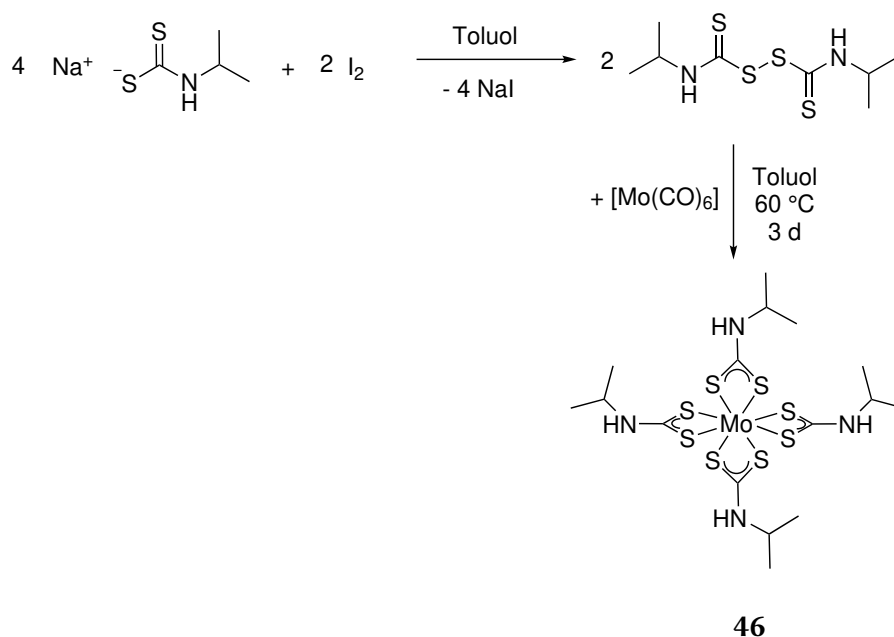


Schema 5.42: Vorschlag eines Zersetzungsmechanismus von $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^t\text{Bu})_2]$ **45** nach dem Vorbild einer CHUGAEV-Eliminierung.

5.1.5. Versuche zur Darstellung von Molybdän-Komplexen mit $[\text{S}_2\text{CNHR}]$ -Liganden

Homoleptische Monoalkyldithiocarbamat-Komplexe sind im Allgemeinen bis auf wenige Ausnahmen der späten Übergangsmetalle Platin, Palladium und Nickel (z.B. $[\text{Pd}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_2]^{[231]}$), welche in Folgereaktionen zu Dithiocarbamat-Komplexen mit Hilfe von starken Basen deprotoniert werden können, weitgehend unbekannt. Komplexe mit Monoalkyldithiocarbamat-Liganden sollten durch Implementierung einer N-H-Gruppe thermisch deutlich leichter zu zersetzen sein, als die entsprechenden Dialkyldithiocarbamat-Komplexe (vgl. Abschnitt 5.1.2). Daher wurden in dieser Arbeit Möglichkeiten der Synthese von Monoalkyldithiocarbamat-Komplexe des Molybdäns untersucht. Dafür wurden zwei verschiedene Synthesewege untersucht, um Monoalkyldithiocarbamat-Komplexe mit Molybdän-Zentralatom darzustellen (vgl. Schema 5.43 und Schema 5.44).

Bei einem ersten Versuch der Synthese von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4]$ **46** wurde $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ mit $\text{NaS}_2\text{CNH}^i\text{Pr}$ und Iod umgesetzt. Dabei sollte ausgehend von dem Dithiocarbamat unter Oxidation das entsprechende Thiuramdisulfid gebildet werden, welches unter oxidativer Addition mit $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ zum entsprechenden Monoalkyldithiocarbamat-Komplex weiterreagieren sollte (vgl. Schema 5.43). In der Literatur konnte bereits gezeigt werden, dass Monoalkyldithiocarbamate unter oxidativen Reaktionsbedingungen zu Isothiocyanaten reagieren.^[267] Aus diesem Grund wurde die Oxidation des Monoalkyldithiocarbamats in Gegenwart von $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ durchgeführt, sodass dieses direkt mit $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ hätte reagieren können, ohne zum Isothiocyanat zu zerfallen.



Schema 5.43: Versuch der Darstellung von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4]$ **46** über die Oxidationsreaktion von $\text{NaS}_2\text{CNH}^i\text{Pr}$ zum entsprechenden Thiuramdisulfide und der Reaktion des Disulfides mit $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ unter Oxidation zu Mo(IV) (unten).

$[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ wurde mit je vier Äquivalenten $\text{NaS}_2\text{CNH}^i\text{Pr}$ und Iod in Toluol für drei Tage auf 60 °C erhitzt und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die Extraktionslösung wurde eingedampft und der Rückstand ^1H -, ^{13}C -NMR-spektroskopisch, ESI-massenspektrometrisch und elementaranalytisch untersucht. Die Signale der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen für Dithiocarbamat-Komplexe typische chemische Verschiebungen (vgl. Abschnitt 4), welche in Tabelle 5.27 zusammengefasst sind.

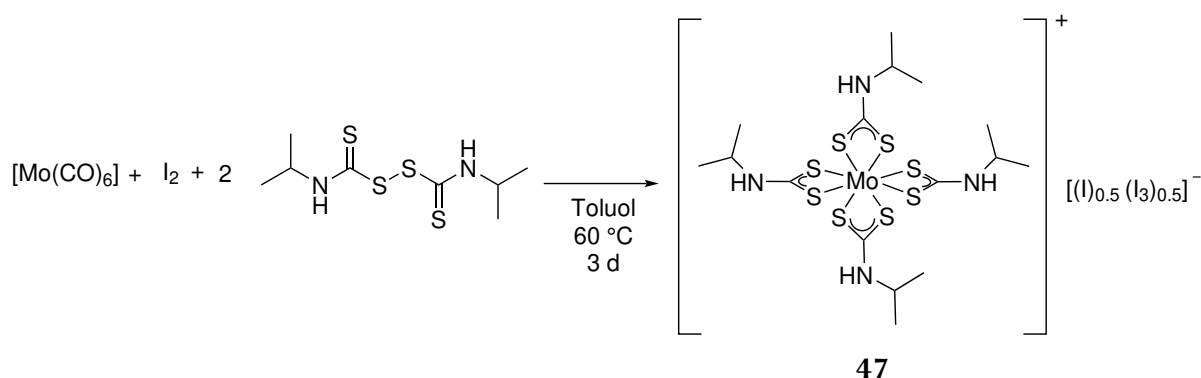
Tabelle 5.27.: Chemische Verschiebung (δ /ppm) der Alkylgruppen von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4]$ **46** in den entsprechenden ^1H - (300 MHz) bzw. ^{13}C -NMR-Spektren (75 MHz).

Verbindung	δ ^1H -NMR (300 MHz) /ppm			δ ^{13}C -NMR (75 MHz) /ppm		
	$\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$	NH	$\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$	S_2CN
$[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4]$	4.61 (sept)	1.28 (d)	7.80 (s/br)	49.2	21.5	184.5

Der Signalsatz der hochauflösenden ESI-Massenspektren bei $\frac{m}{z} = 633.9448$ kann der Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{MoN}_4\text{S}_8$ ($\frac{m}{z} = 633.9433$) zugeordnet werden. Diese entspricht dem einfach positiv geladenen Komplex $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4]^+$.

Weiterhin konnten aus einer mit n Pentan überschichteten Dichlormethan-Lösung von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4]$ **46** geeignete Einkristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung erhalten werden. Dabei zeigte sich $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4][(\text{I})_{0.5}(\text{I}_3)_{0.5}]$ **47** als Molekülstruktur im Festkörper.

Dies belegt, dass der Syntheseweg, bei dem [Mo(CO)₆] mit je vier Äquivalenten NaS₂CNH^{*i*}Pr und Iod umgesetzt wird, für die Reinsynthese von [Mo(S₂CNH^{*i*}Pr)₄] **46** nicht geeignet ist. Wahrscheinlich liegen wesentliche Teile der Reaktionsmischung in Form der oxidierten Spezies [Mo(S₂CNH^{*i*}Pr)₄][(I)_{0.5}(I₃)_{0.5}] **47** vor. Diese Nebenreaktion ist in Schema 5.44 veranschaulicht.



Schema 5.44: Bildung des Nebenprodukts [Mo(S₂CNH^{*i*}Pr)₄][(I)_{0.5}(I₃)_{0.5}] **47** beim Versuch der Darstellung von [Mo(S₂CNH^{*i*}Pr)₄] **46** über die Oxidation von NaS₂CNH^{*i*}Pr zum entsprechenden Thiuramdisulfid.

[Mo(S₂CNH^{*i*}Pr)₄][(I)_{0.5}(I₃)_{0.5}] **47** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe Pbcn mit acht Formeleinheiten je Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Komplex-Kation [Mo(S₂CNH^{*i*}Pr)₄]⁺ und je ein halbes Anion Iodid und Triiodid. Das Molybdän-Zentralatom ist von je vier bidentaten *iso*-Propyldithiocarbamat-Liganden umgeben. Die Bindungslängen und -winkel liegen in einer ähnlichen Größenordnung wie andere einkernige Dithiocarbamatkomplexe mit Dialkyldithiocarbamat-Liganden. In Tabelle 5.28 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Komplexes [Mo(S₂CNH^{*i*}Pr)₄][(I)_{0.5}(I₃)_{0.5}] **47** im Vergleich zu [Mo(S₂CN^{*n*}Bu₂)₄]^[249] dargestellt. Die beiden Mo-S Bindungen eines Liganden sind im Vergleich zu Komplexen mit Dialkyldithiocarbamat-Liganden unterschiedlich lang. Dies ist auf die NHR-Gruppe, die eine geringere Symmetrie wie die NR₂-Gruppe aufweist, zurückzuführen.

Tabelle 5.28.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Strukturen von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4][(\text{I})_{0.5}(\text{I}_3)_{0.5}]$ **47** mit $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_4]$ **42** im Vergleich.^[249]

	$[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4][(\text{I})_{0.5}(\text{I}_3)_{0.5}]$ 47	$[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_4]$ 42 ^[249]
	Länge/Å	Länge /Å
Raumgruppe	Pbcn	C2/c
Mo1-S1	2.485(2)	2.537(10)
Mo1-S2	2.574(1)	2.527(10)
C1-S1	1.702(4)	1.695(4)
C1-S2	1.708(4)	1.721(3)
C1-N1	1.475(5)	1.334(4)
	Winkel/°	Winkel/°
S1-Mo1-S2	68.00(3)	68.11(3)
S1-C1-S2	112.1(2)	112.3(2)
S1-C1-N1	123.0(3)	123.6(3)

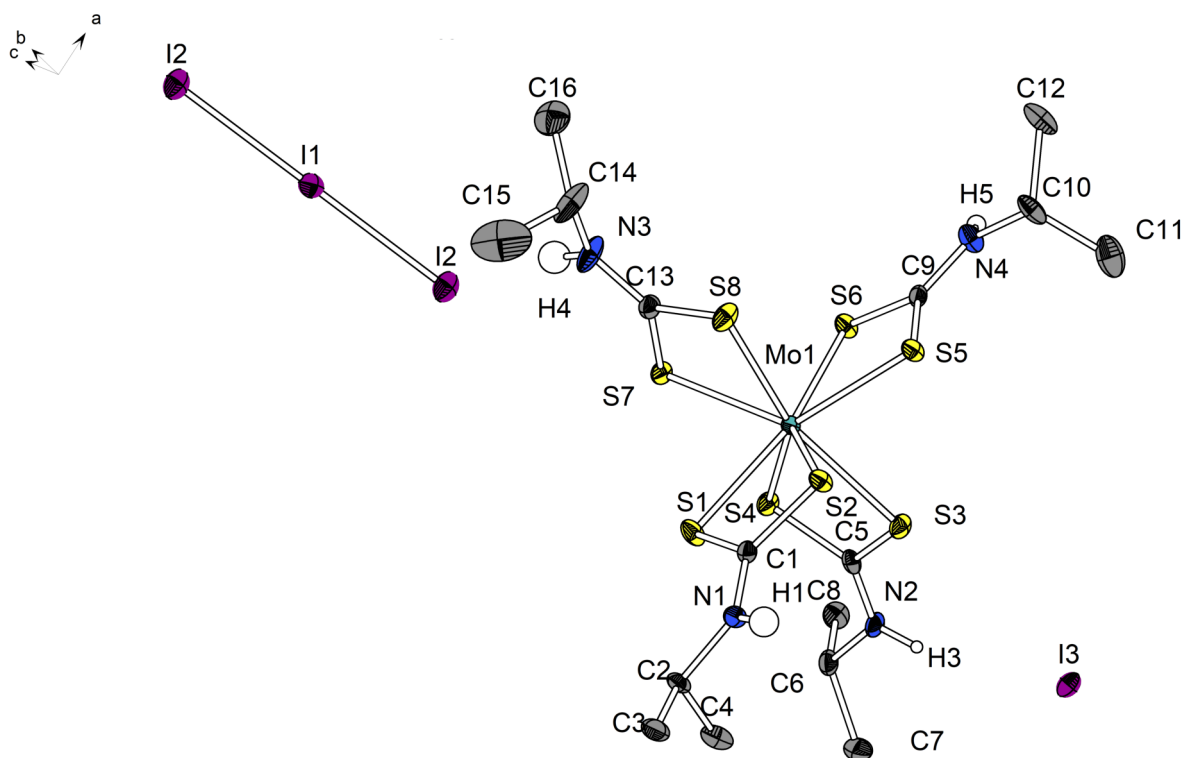


Abbildung 5.58.: Molekülstruktur von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4][(\text{I})_{0.5}(\text{I}_3)_{0.5}]$ **47** im Festkörper. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /°: I1-I2: 2.9240(3), Mo1-S1: 2.485(2), Mo1-S2: 2.574(1), Mo1-S3: 2.490(2), Mo1-S4: 2.555(1), N1-C1: 1.317(5), S1-C1: 1.702(4), N1-C2: 1.475(5), N1-H1: 0.75(5), C1-S2: 1.708(4), S1-Mo1-S2: 68.00(3), S3-Mo1-S4: 67.93(3), S1-C1-S2: 112.1(2), S1-C1-N1: 123.0(3).

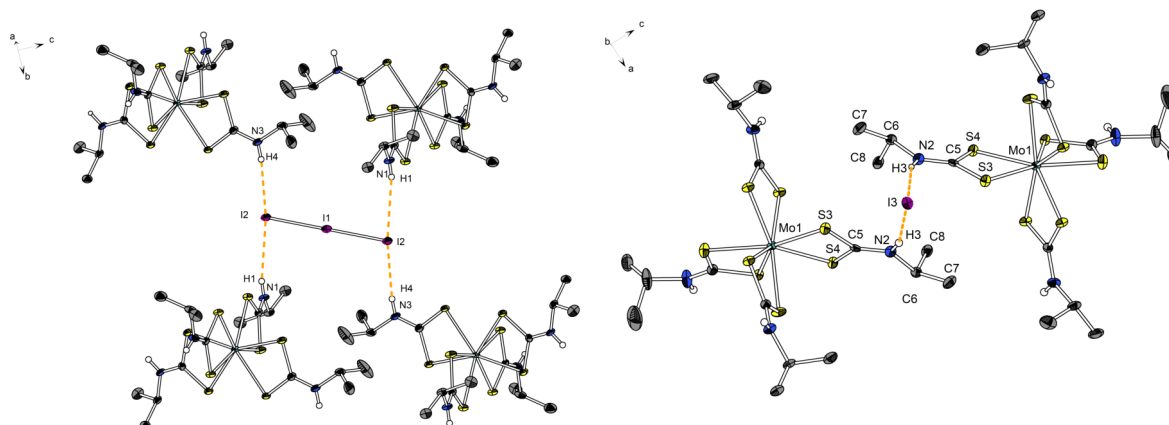


Abbildung 5.59.: N-H-I-Wasserstoffbrückenbindungen des $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4]$ -Kations zu I_3^- (links) und I^- -Anionen (rechts) in der Festkörperstruktur von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4][(\text{I})_{0.5}(\text{I}_3)_{0.5}]$ **47**.

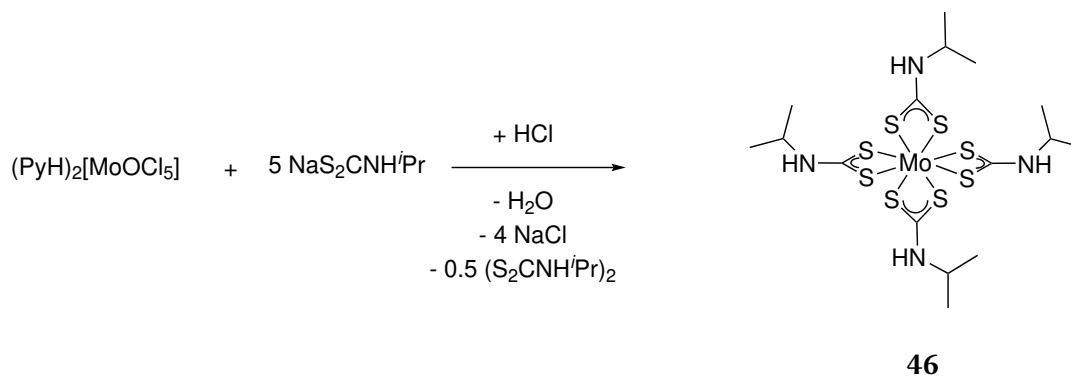
Drei der vier Dithiocarbamat-Liganden bilden über die NH-Gruppen Wasserstoffbrückenbindungen zu dem Iodid- bzw. Triiodid-Anion aus (vgl. Abbildung 5.59). Dabei bilden N1-H1 und N3-H4 zu der Triiodid-Gruppe (I2) je eine Wasserstoffbrückenbindung aus und N2-H3 zu dem Iodid-Anion (I3). Die vollständige Betrachtung der Symmetrie zeigt, dass ein Triiodid über die äußeren Iod-Atome vier Wasserstoffbrückenbindungen zu vier unterschiedlichen $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4]$ -Kationen (zweimal N3-H4-I2 und N1-H1-I2) und Iodid zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei unterschiedlichen $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4]$ -Kationen (zweimal N2-H3 zu I3) ausbilden. Die Bindungslängen der N-H-Wasserstoffbrückenbindungen liegen mit N1-I2 = 3.648(4) Å (H1-I2: 2.91(5) Å), N3-I2 = 3.595(5) Å (H4-I2 = 2.78(5) Å) und N3-I2 = 3.644(4) (H3-I3 = 2.86(4) Å) im typischen Bereich für N-H-Wasserstoffbrückenbindungen zu Iodiden mit N-I = 3.68(1) Å (H-I = 2.79(2) Å).^[268]

Die Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchung weichen deutlich von der berechneten Zusammensetzung von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4]$ **46** ab. Die Abweichungen können auf die bereits diskutierte röntgenstrukturanalytisch beobachtete Verunreinigung von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4](\text{I}_3/\text{I})_{0.5}$ **47** zurückgeführt werden. Die Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen sind in Tabelle 5.29 zusammengefasst.

Tabelle 5.29.: Vergleich der Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchung von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4]$ **46** mit den berechneten Werten (So: Schwefel oberhalb der Kalibrationswerte).

Verbindung	gefundene (berechnete) Werte / %			
	C	H	N	S
$[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4]$ 46	29.57 (30.36)	5.46 (5.10)	7.60 (8.85)	34.11 (40.52)
$[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4](\text{I}_3/\text{I})_{0.5}$ 47	(21.67)	(3.64)	(6.32)	(28.92)

Eine alternative Synthese wurde ausgehend von $(\text{PyH})_2[\text{MoOCl}_5]$ und Natrium *iso*-Propyldithiocarbamat in Wasser untersucht (vgl. Schema 5.45). Dieser Syntheseweg erfolgte analog der Synthese von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^i\text{Bu})_4]$ **43**. Der sich während der Umsetzung gebildete himbeerfarbene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.



Schema 5.45: Versuchte Darstellung von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4]$ **46** über eine Salzmetathesreaktion von $(\text{PyH})_2[\text{MoOCl}_5]$ mit $\text{Na}[\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Bu}]$.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren weisen im Vergleich zu dem vorherigen Syntheseversuch Signale mit nahezu identischen chemischen Verschiebungen auf. Die elementaranalytischen Ergebnisse stimmen annähernd mit den berechneten Werten für $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4]$ **46** überein, jedoch tendenziell mit Ausnahme der Schwefelwerte etwas zu hoch. Der Schwefelwert liegt mit 30.77% ca. 10 Prozentpunkte unter dem berechneten Wert. Die elementaranalytischen Ergebnisse zeigen somit eine Verunreinigung des Produkts und sind in Tabelle 5.30 zusammengefasst.

Tabelle 5.30.: Vergleich der Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4]$ **46** mit den berechneten Werten sowie die Information, ob einer der untersuchten Werte außerhalb der Kalibration lag (So: Schwefel oberhalb der Kalibrationswerte, Hu: Wasserstoff unterhalb der Kalibrationswerte, Cu: Kohlenstoff unterhalb der Kalibrationswerte).

Verbindung	gefundene (berechnete) Werte / %				Kalibration
	C	H	N	S	
$[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4]$ 46	33.30 (30.36)	5.95 (5.10)	9.09 (8.85)	30.77 (40.52)	So

Versuche, die Verbindung mittels Säulenchromatografie aufzureinigen, waren nicht erfolgreich. Der Versuch den Komplex $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4]$ **46** sublimativ im Feinvakuum bei 190 °C aufzureinigen, führte zur thermischen Zersetzung der Verbindung unter Bildung eines farbloses Sublimats, welches mit massenspektrometrischen und IR-spektroskopischen Charakterisierungsmethoden als Di-*iso*-Propylharnstoff identifiziert wurde. So konnte bei ESI-massenspektrometrischen Untersuchungen ein Signalsatz bei $\frac{m}{z} = 161.1107$ erhalten werden, welcher der Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}_2\text{S}$ (161.1107, $^i\text{PrNHCSNH}^i\text{Pr} + \text{H}^+$) und damit der protonierten Form des Thioharnstoffs entspricht. Desweiteren stimmt das IR-Spektrum des Sublimats mit Literaturangaben zu Di-*iso*-propylthioharnstoff überein.^[269]

Der schwarze Rückstand der thermischen Zersetzung wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht, konnte jedoch aufgrund des amorphen Charakters nicht als MoS_2 identifiziert werden (vgl. Abbildung 5.60).

Tabelle 5.31.: Vergleich der Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen von [Mo(S₂CNHⁱPr)₄] **46** mit den berechneten Werten sowie die Information, ob einer der untersuchten Werte außerhalb der Kalibration lag (So: Schwefel oberhalb der Kalibrationswerte, Hu: Wasserstoff unterhalb der Kalibrationswerte, Cu: Kohlenstoff unterhalb der Kalibrationswerte).

Verbindung	gefundene (berechnete) Werte / %				Kalibration
	C	H	N	S	
Zersetzte Probe (MoS ₂)	8.34 (0.00)	0.29 (0.00)	0.76 (0.00)	41.20 (40.05)	Cu, Hu, So

Der elementaranalytisch bestimmte Schwefel-Gehalt der zersetzten Probe ist mit 41.20% nahe am Wert für MoS₂ (40.05%). Jedoch konnten organische, insbesondere kohlenstoffhaltige Verunreinigungen nachgewiesen werden. Dies ist eventuell auf die vergleichsweise niedrige Zersetzungstemperatur bei der versuchten Sublimation (max. 300 °C) oder auf starke organische Verunreinigungen vor der Verunreinigungen zurück zu führen. Versuche zur Zersetzung der Verbindung bei höheren Temperaturen zu MoS₂ erscheinen bei der aktuellen Datenlage aussichtsreich.

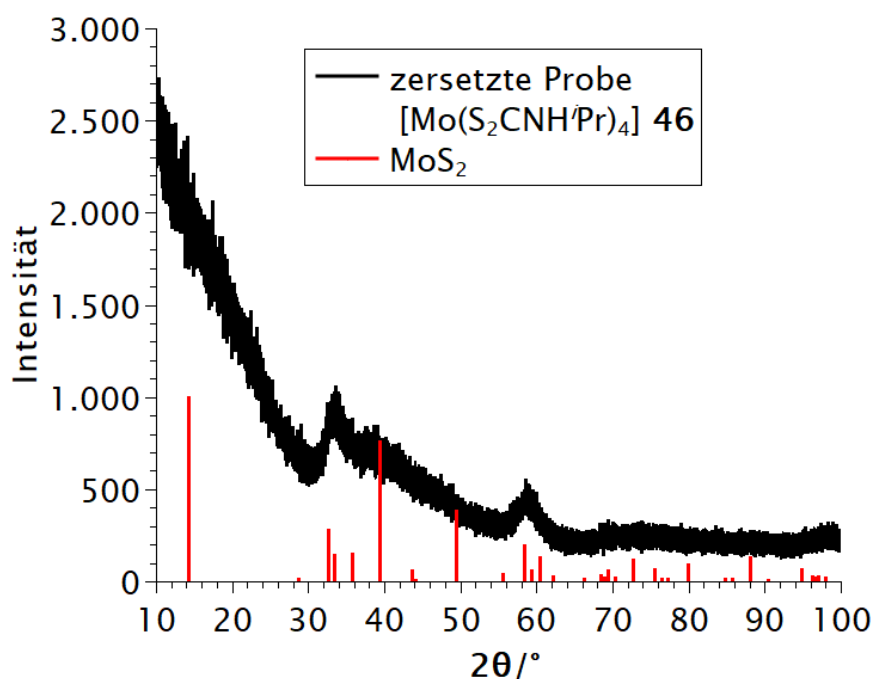


Abbildung 5.60.: Röntgenpulverdiffraktogramm des Rückstands aus der Zersetzung von [Mo(S₂CNHⁱPr)₄] **46** im Vergleich zu den Reflexen des literaturbekannten MoS₂.^[250]

In Zusammenarbeit mit BOURI aus der eigenen Arbeitsgruppe konnte aus einer analogen Reaktion von $(\text{PyH})_2[\text{MoOCl}_5]$ mit Natrium-*tert*-Butyldithiocarbamat ein Einkristall aus Chloroform erhalten werden, der röntgenkristallographisch untersucht wurde.

Dabei zeigte sich die Ausbildung eines zweikernigen Komplex mit $\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2(\text{O})_2$ -Kern mit zwei *tert*-Butyldithiocarbamat-Liganden. Der Komplex $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_2]$ kristallisiert mit einem Äquivalent Chloroform in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten je Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus je einem Komplexmolekül $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_2]$ und einem Lösungsmittelmolekül CHCl_3 (Abbildung 5.61).

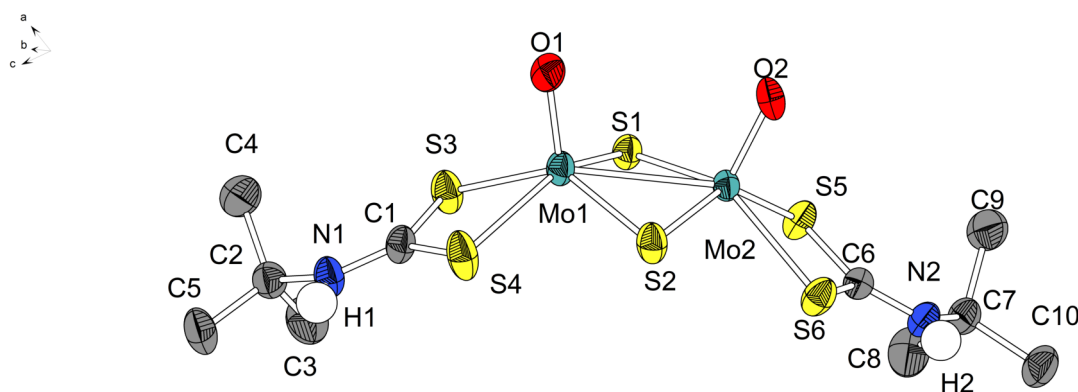


Abbildung 5.61.: Molekülstruktur von $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_2]$ im Festkörper. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sowie das in der asymmetrischen Einheit vorliegende Lösungsmittelmolekül CHCl_3 sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /°: Mo1-O1: 1.752(3), Mo2-O2: 1.732(3), Mo1-S2: 2.317(1), Mo1-S1: 2.319(1), Mo2-S2: 2.315(1), Mo2-S1: 2.321(1), Mo1-S3: 2.452(1), Mo1-S4: 2.447(1), Mo2-S5: 2.446(1), Mo2-S6: 2.452(1), Mo1-Mo2: 2.817(1), N1-C1: 1.309(5), C1-S3: 1.716(4), C1-S4: 1.720(4), S4-Mo1-S3: 70.94(3), S2-Mo1-Mo2: 52.51(2), S1-Mo1-S2: 102.00(3), O1-Mo1-S1: 107.31(9).

Die Bindungslängen und -winkel von $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_2]$ liegen in der selben Größenordnung wie andere Dithiocarbamat-Komplexe mit Mo_2S_4 -Kern (z.B. $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]^{[263]}$) oder $\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2$ -Kern (z.B. $[\text{MoO}_2\text{S}_2(\text{S}_2\text{CNH}_2)_2] \cdot 2 \text{MeCN}^{[270]}$). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel wurden in Tabelle 5.32 den ausgewählten literaturbekannten Strukturen gegenübergestellt. Die Koordination der beiden Mo(V)-Zentralatome ist jeweils verzerrt quadratisch pyramidal, wobei eine Kantenverknüpfung der Polyeder über die verbrückenden Schwefelatome besteht. Die terminalen Sauerstoffatome liegen auf der gleichen Seite, sodass hier das *syn*-Isomer des Komplexes $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_2]$ vorliegt. Der Komplex $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_2]$ weist diamagnetisches Verhalten auf, was auf eine Mo-Mo-Bindung oder eine starke antiferromagnetische Wechselwirkungen über die verbrückenden Schwefel-Liganden zurück geführt werden kann.^[266]

Tabelle 5.32.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Molekülstrukturen von [Mo₂O₂(μ-S)₂(S₂CNH^tBu)₂] und [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu)₂] **45**^[263] und [MoO₂S₂(S₂CNH₂)₂] · 2 MeCN^[270] im Vergleich.

	[Mo ₂ O ₂ (μ-S) ₂ (S ₂ CNH ^t Bu) ₂] · CHCl ₃	[Mo ₂ S ₄ (S ₂ CN ⁿ Bu) ₂] 45 ^[263]	[MoO ₂ S ₂ (S ₂ CNH ₂) ₂] · 2 MeCN ^[270]
	Länge/Å	Länge /Å	Länge /Å
Raumgruppe	P1	P1	Pnma
Bindung			
Mo1-Mo2	2.817(1)	2.801(2)	2.820(1)
Mo1=X (X = O, S)	1.752(3)	1.935(6)	1.677(3)
Mo1-S1	2.319(1)	2.304(4)	2.324(1)
Mo1-S2	2.317(1)	2.309(4)	2.323(1)
Mo1-S3	2.452(1)	2.448(4)	2.460(1)
Mo1-S4	2.447(1)	2.445(5)	2.461(1)
C1-S3	1.716(4)	1.71(2)	1.718(4)
C1-N1	1.309(5)	1.35(2)	1.287(5)
	Winkel/°	Winkel/°	Winkel/°
S1-Mo1-S2	102.00(3)	101.8(2)	101.1
S3-Mo1-S4	70.94(3)	70.9(3)	71.0
S1-Mo-X (X = O, S)	107.31(9)	108.6(2)	108.6

Die NH-Funktionen des Monoalkyldithiocarbamat-Liganden in [Mo₂O₂(μ-S)₂(S₂CNH^tBu)₂] bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoffatomen aus (vgl. Abbildung 5.62). Die Bindungslängen der Wasserstoffbrückenbindungen liegen mit O1-N1: 3.168(4) Å (O1-H1: 2.57(4) Å) bzw. O2-N2: 3.114(6) Å (O2-H2: 2.57(7) Å) im oberen Bereich der für diese Art von Wasserstoffbrückenbindung typischen Bindungslänge von O-N = 2.97 - 3.17 Å.^[271] Dies könnte daran liegen, dass die Wasserstoffbrückenbindungen aufgrund des Packungsverhaltens nicht exakt aufeinander ausgerichtet sind.

Offensichtlich ist der Monoalkyldithiocarbamat-Ligand unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht nukleophil genug um den Molybdän-gebundenen Sauerstoff abzuspalten. So ist lediglich der Ligandenaustausch mit den Chloriden möglich, wodurch es zur Bildung eines Komplexes der Zusammensetzung [MoO(S₂CNH^tBu)₃] kommt. Im nachgelagerten Schritt ist die Bildung des zweikernigen Mo(V)-Komplexes [Mo₂O₂(μ-S)₂(S₂CNH^tBu)₂] durch eine zweifache Kondensationsreaktion unter Abspaltung von CS₂ und Di-*tert*-Butylthioharnstoff zu erklären. Ein möglicher Bildungsmechanismus von [Mo₂O₂(μ-S)₂(S₂CNH^tBu)₂] ist in Schema 5.46 veranschaulicht.

Die Synthese und Charakterisierung von ein- und zweikernigen Mo-Komplexen sind weiterhin Gegenstand der Forschung im eigenen Arbeitskreis und werden nicht weitergehend beleuchtet.

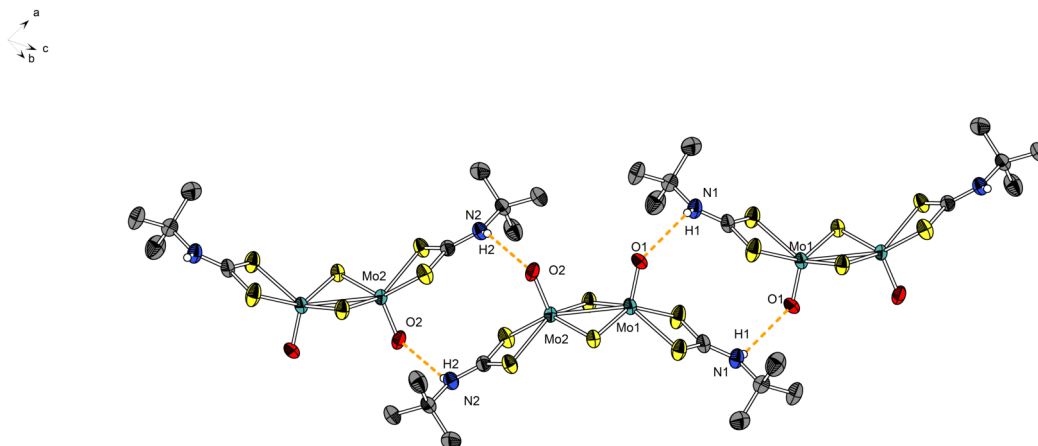
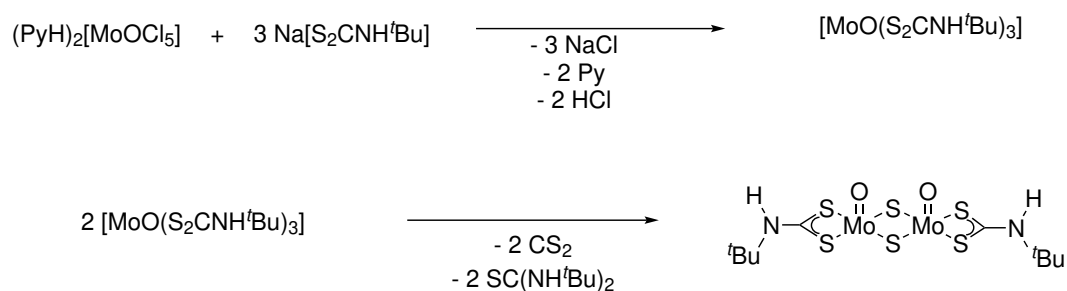


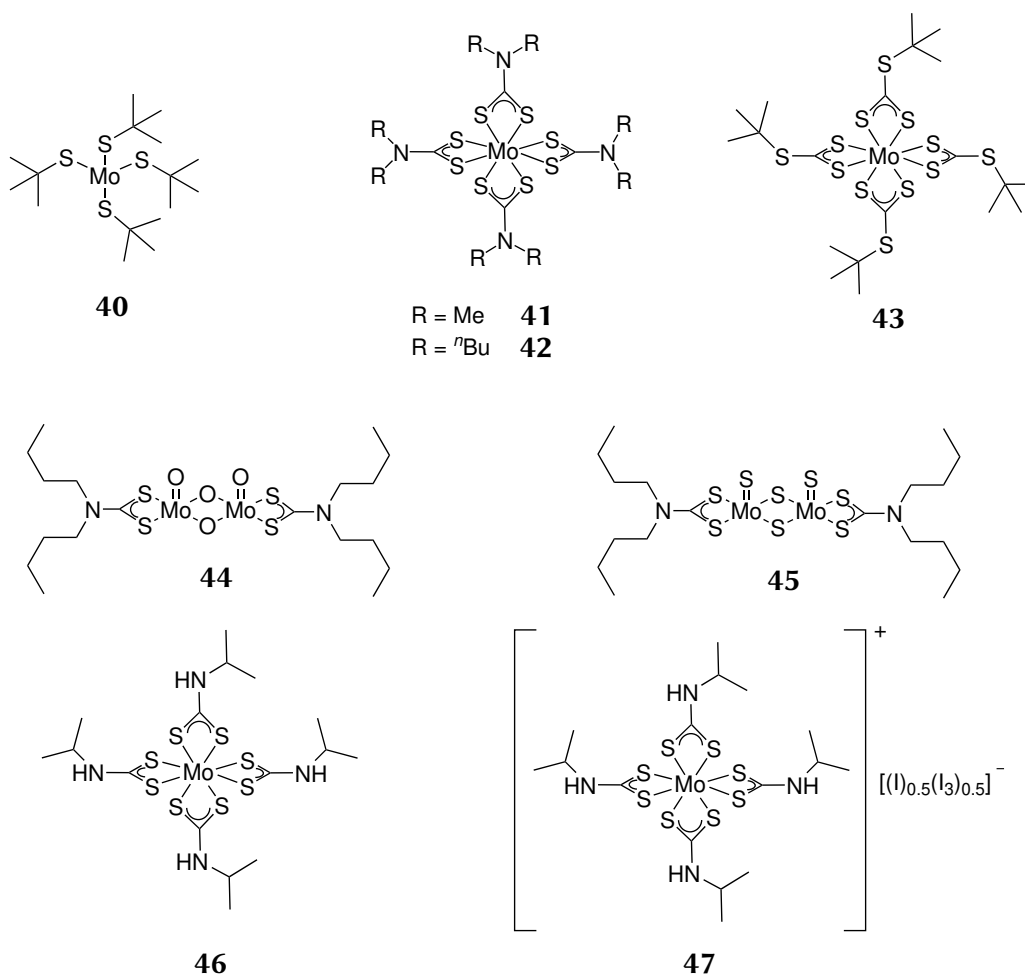
Abbildung 5.62.: Molekülstruktur von $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_2]$ im Festkörper mit Kennzeichnung der N-H-Wasserstoffbrückenbindungen zu den terminalen Sauerstoffatomen. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sowie das Lösungsmittelmolekül CHCl_3 sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /°: O1-N1: 3.168(4), O1-H1: 2.57(4), O2-N2: 3.114(6), O2-H2: 2.57(7)



Schema 5.46: Potentieller Bildungsmechanismus des Komplexes $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_2]$ ausgehend von $(\text{PyH})_2[\text{MoOCl}_5]$ und $\text{Na}[\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu}]$.

5.1.6. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Darstellung und Charakterisierung von Molybdän-Komplexen mit anionischen schwefelbasierten Liganden vorgestellt. Die Komplexe $[\text{Mo}(\text{S}^t\text{Bu})_4]$ **40**,^[247] $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_4]$ **41**,^[248] $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_4]$ **42**,^[249] $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43**^[100] und $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_2]$ **45**^[249] wurden als potentielle MoS_2 -Präkursoren identifiziert, synthetisiert und bezüglich ihrer konkreten thermischen Eigenschaften untersucht. Weiterhin erfolgten Versuche zur Darstellung von Molybdän-Komplexen mit Monoalkyldithiocarbamat, beispielsweise $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4]$ **46**. Eine Übersicht der dargestellten Komplexe ist in Schema 5.47 dargestellt.



Schema 5.47: Übersicht der in dieser Arbeit untersuchten Molybdän-Komplexe mit Dithiocarbamat/Trithiocarbamat-Liganden.

Der luft- und sauerstoffempfindliche Komplex $[\text{Mo}(\text{S}^t\text{Bu})_4]$ **40** wurde nach einer modifizierten Vorschrift von OTSUKA *et al.* synthetisiert, wobei die Ausbeute im Vergleich zur Literatur durch die Reaktionsführung bei 0°C von 45% auf 67% gesteigert werden konnte.^[247] Die Ergebnisse der ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen, IR-spektroskopischen und elementaranalytischen Untersuchungen stimmen mit den Angaben in der Originalliteratur überein.^[247]

Thermogravimetrische Untersuchungen zeigten eine einstufige Zersetzung beginnend bei 118 °C. Der bestimmte Gesamtmassenabbau stimmt dabei mit 64% gut mit dem theoretischen Massenabbau von 65%, bezogen auf die Bildung von MoS₂, überein. Der nach der TGA erhaltene Rückstand wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht, zeigte aber keine mikrokristallinen Bestandteile in der Probe.

[Mo(S₂CNMe₂)₄] **41** und [Mo(S₂CNⁿBu₂)₄] **42** stellen luftstabile Dithiocarbamat-Komplexe des Molybdäns dar, welche über die literaturbekannte Reaktion von [Mo(CO)₆] mit dem entsprechenden Tetra-alkylthiuramdisulfid synthetisiert wurden.^[248,249] Die Ergebnisse der elementaranalytischen sowie IR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten der Originalliteratur überein.^[248,249] Die thermogravimetrischen Untersuchungen zeigten jeweils eine zweistufige Zersetzung, welche bei 248 °C (**41**) bzw. 156 °C (**42**) einsetzten. Der Massenabbau von 72% von [Mo(S₂CNMe₂)₄] **41** stimmt mit dem Wert überein, der bei einer Bildung von MoS₂ (72%) zu erwarten ist. Im Fall von [Mo(S₂CNⁿBu₂)₄] **42** weist der Massenabbau von einer Differenz von 10 Prozentpunkten zum erwarteten Wert der MoS₂-Bildung (theoretischer Wert: 82%) auf. Ein plausibler Zersetzungsmechanismus konnte nicht formuliert werden.

[Mo(S₂CS^tBu)₄] **43** findet in zwei Literaturstellen Erwähnung, welche die Synthese des Komplexes sowie die Charakterisierung mittels optischer und elektronischer Verfahren (UV/Vis-, IR-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie) behandeln.^[99,100] Die Darstellung des Komplexes erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von SMITH *et al.*, wobei die Ausbeute durch die Reaktionsführung im stark sauren Milieu von 33% auf 70% nach säulenchromatografischer Reinigung erhöht wurde. In dieser Arbeit konnte zudem erstmals die Festkörperstruktur im Kristall aufgeklärt werden. Die mit Massenspektrometrie gekoppelte thermogravimetrische Analyse von [Mo(S₂CS^tBu)₄] **43** zeigten einen einstufigen Zersetzungsprozess ab 187 °C. Der Zersetzungsmechanismus über eine CHUGAEV-Eliminierung ist plausibel. Der Massenabbau entspricht mit 78% dem theoretischen Massenabbau der Bildung von MoS₂. Die Untersuchung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie des Rückstands aus der thermisch zersetzten Probe zeigten Signale, die MoO₃ zugeordnet werden können, was sich durch die Kontamination mit Sauerstoff erklären lässt.

[Mo₂S₄(S₂CNⁿBu₂)₂] **45** wurde über eine zweistufige Synthese nach NEWTON *et al.* und MALIK *et al.* dargestellt, bei der (PyH)₂[MoOCl₅] mit Na[S₂CNⁿBu₂] zu [Mo₂O₄(S₂CNⁿBu₂)₂] **44** reagiert und anschließend durch Reaktion mit P₂S₅ in [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu₂)₂] **45** überführt wird.^[249,261] Die thermogravimetrische Untersuchung des Komplexes [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu₂)₂] **45** zeigt eine zweistufige Zersetzung ab einer Temperatur von 254 °C, bei der insgesamt 54% der Masse zersetzt werden. Dies stimmt gut mit dem theoretischen Wert von 56% überein, der für die Bildung von MoS₂ ausgehend von Komplex **45** erwartet wird. Ein Zersetzungsmechanismus, einer CHUGAEV-Eliminierung über einen Molybdän-Schwefel-Cluster, der bei erhöhter Temperatur zu MoS₂ reagiert, wurde formuliert.

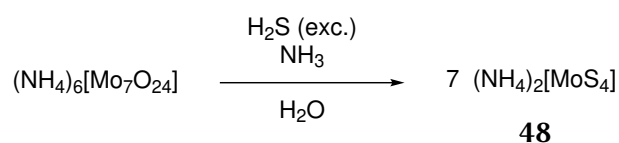
Weiterhin wurden Versuche unternommen, Molybdän-Komplexe mit Monoalkyldithiocarbamat-Liganden zu synthetisieren. Dabei wurde [Mo(CO)₆] mit acht Äquivalenten NaS₂CNHⁱPr und vier Äquivalenten Iod umgesetzt, wodurch [Mo(S₂CNHⁱPr)₄] **46** erhalten wurde. Jedoch bildete sich in einer Nebenreaktion durch einen Überschuss an Iod der oxidierte Komplex [Mo(S₂CNHⁱPr)₄][(I)_{0.5}(I₃)_{0.5}] **47**.

Die Verbindungen [Mo(S₂CNHⁱPr)₄] **46** und [Mo(S₂CNHⁱPr)₄][(I)_{0.5}(I₃)_{0.5}] **47** konnten nicht voneinander getrennt werden. [Mo(S₂CNHⁱPr)₄][(I)_{0.5}(I₃)_{0.5}] **47** konnte mittels Kristallstrukturanalyse identifiziert werden. Die Molekülstruktur wies Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Triiodid/Iodid-Anionen und den NH-Gruppen des [Mo(S₂CNHⁱPr)₄]-Kations auf.

In Zusammenarbeit mit BOURI wurde die Reaktion von (PyH)₂[MoOCl₅] mit Na[S₂CNH^tBu] analog der Synthese von [Mo(S₂CS^tBu)₄] **43** untersucht. Dabei bildete sich ein zweikerniger Komplex der Form [Mo₂O₂(μ-S)₂(S₂CNH^tBu)₂]. Die Festkörperstruktur konnte röntgenkristallografisch aufgeklärt werden. Die Forschung hinsichtlich Darstellung und Charakterisierung von Molybdän-Komplexen mit Monoalkyldithiocarbamat-Liganden wird in der eigenen Arbeitsgruppe fortgesetzt.

5.2. Darstellung von Tetrathio-/ Tetraselenidomolybdaten

Die Veröffentlichung der ersten Thiomolybdate erfolgte 1826 durch BERZELIUS, der die Reaktion von Molybdaten mit Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung untersuchte.^[272] KRÜSS veröffentlichte knapp 60 Jahre später die Synthese von (NH₄)₂[MoS₄], dem prominentesten Vertreter der Tetrathiomolybdate.^[273] Bei der Darstellung werden in der Regel gut lösliche Ammoniummolybdate durch Sulfidierung mit einem Überschuss von H₂S in einer ammoniakalischen, wässrigen Lösung zu Ammoniumtetrathiomolybdat (ATTM) umgesetzt (vgl. Schema 5.48).



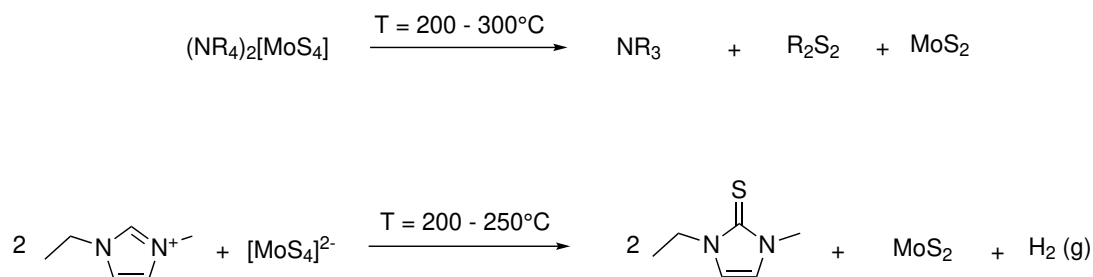
Schema 5.48: Darstellung von (NH₄)₂[MoS₄] **48** in einer ammoniakalischen, wässrigen Lösung durch Sulfidierung von (NH₄)₆Mo₇O₂₄ mit H₂S nach KRÜSS.^[273]

Die thermische Zersetzung von (Alkyl-)Ammonium-Tetrathiomolybdaten wurde in zahlreichen Veröffentlichungen untersucht und lieferte in der Regel amorphes MoS₂ (vgl. Schema 5.49).^[157,274–277] Kristallines MoS₂ konnte hingegen nur durch Erhitzen unter Schutzgas auf höhere Temperaturen (350 - 400°C) oder durch Zersetzung in einer H₂/N₂-Atmosphäre erhalten werden.^[157,274]



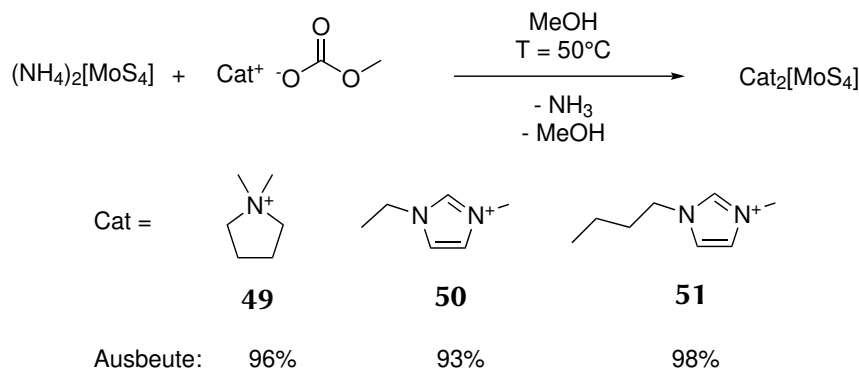
Schema 5.49: Thermische Zersetzung von Ammonium-Tetrathiomolybdat.^[157]

Bei Tetrathiomolybdaten mit organischem Kation fand der einstufige thermische Zerfall zwischen 200 °C und 300 °C statt, jedoch war der MoS₂-Rückstand oftmals mit unlöslichen, organischen Bestandteilen verunreinigt.^[275,276,278] In der Regel wurden bei dieser Zersetzung von Tetrathiomolybdaten mit Tetraalkylammonium-Kation Trialkylamin und Disulfide bzw. im Fall von Imidazolium-Kationen Imidazolthione als Zersetzungsprodukte identifiziert (vgl. Schema 5.50).^[275,277,278]



Schema 5.50: Thermische Zersetzung von Tetrathiomolybdaten mit verschiedenen organischen Kationen.^[275,277,278]

In der eigenen Arbeitsgruppe wurde von FINGER eine elegante Methode zum Austausch des Kations entwickelt.^[217] Dazu wurde $(\text{NH}_4)_2[\text{MoS}_4]$ mit dem entsprechenden Methylcarbonat des gewünschten Kations in einer methanolischen Lösung umgesetzt. Da das Methylcarbonat basisch genug ist, um Ammonium zu deprotonieren, bildet sich bei der Reaktion neben Methanol und CO_2 auch NH_3 . Die Triebkraft der Reaktion stellt dabei eine Gleichgewichtsverschiebung durch Entfernen der Nebenprodukte aus dem Reaktionsgleichgewicht dar. Die flüchtigen Nebenprodukte NH_3 , CO_2 und Methanol wurden nach beendeter Reaktion im Feinvakuum entfernt. FINGER beobachtete zudem, dass die thermische Zersetzung dieser Verbindungen zur Bildung sphärischer MoS_2 -Partikel führte, die jedoch organische Verunreinigungen aufwiesen.^[278]



Schema 5.51: Synthese der in dieser Arbeit dargestellten Salze $\text{DMPyr}_2[\text{MoS}_4]$ **49**, $\text{EMIM}_2[\text{MoS}_4]$ **50** und $\text{BMIM}_2[\text{MoS}_4]$ **51** angelehnt an die etablierte Route von FINGER.^[278]

Aufbauend auf den Arbeiten von FINGER wurden im Rahmen dieser Arbeit weitere Tetrathiomolybdat-Salze wie $\text{DMPyr}_2[\text{MoS}_4]$ **49**, $\text{EMIM}_2[\text{MoS}_4]$ **50** und $\text{BMIM}_2[\text{MoS}_4]$ **51** synthetisiert. Dabei konnten die Ausbeuten von über 90% erhalten werden. Die Tetrathiomolybdat-Salze wurden mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Die NMR-spektroskopischen Daten lieferten lediglich Informationen über die entsprechenden Kationen.

Die chemischen Verschiebungen der Signale in den entsprechenden NMR-Spektren stimmen mit anderen ionischen Verbindungen der jeweiligen Kationen überein.^[18] Die elementaranalytischen Ergebnisse stimmen mit den berechneten Werten gut überein und sind in Tabelle 5.33 zusammengefasst.

Tabelle 5.33.: Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen der gewaschenen und im Feinvakuum getrockneten Feststoffe im Vergleich zu den berechneten Werten für MoS₂ sowie der Information, ob die ermittelten Werten innerhalb der Kalibration lagen (So: Schwefelwert oberhalb der Kalibration).

Verbindung	gefundene (berechnete) Gehalte / %				Kalibration
	C	H	N	S	
DMPyr ₂ [MoS ₄] 49	33.89 (33.95)	7.29 (6.65)	6.72 (6.60)	27.06 (30.20)	So.
EMIM ₂ [MoS ₄] 50	32.38 (32.28)	5.01 (4.97)	12.65 (12.55)	28.20 (28.72)	-
BMIM ₂ [MoS ₄] 51	38.19 (38.23)	5.86 (6.02)	11.14 (11.15)	25.37 (25.51)	-

Weiterhin konnten Kristallstrukturanalysen von DMPyr₂[MoS₄] **49** und EMIM₂[MoS₄] **50** durchgeführt werden. Es konnten rotbraune Einkristalle von DMPyr₂[MoS₄] **49** aus Acetonitril gewonnen werden und eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden.

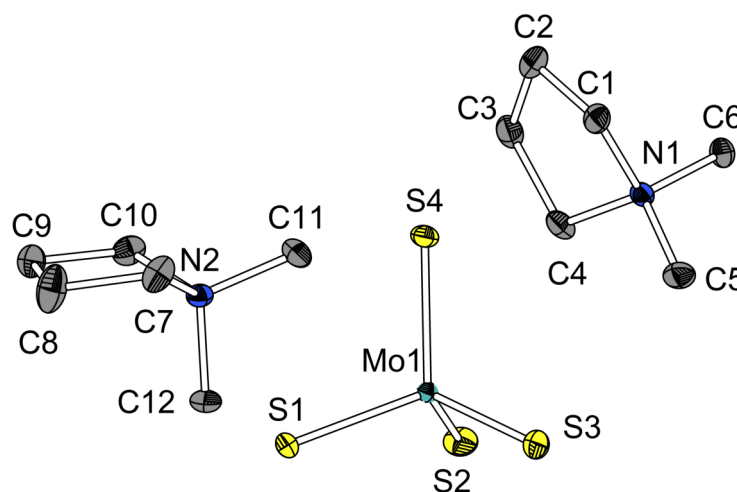


Abbildung 5.63.: Molekülstruktur von DMPyr₂[MoS₄] **49** im Festkörper. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / °: Mo1-S1: 2.195(1), Mo1-S3: 2.184(1), Mo1-S2: 2.187(1), C1-N1: 1.509(2), C1-C2: 1.526(2), N1-C5: 1.492(2), S2-Mo1-S1: 109.76(2), S3-Mo1-S2: 109.40(2), S3-Mo1-S4: 110.03(2), N1-C1-C2: 104.5(1), C5-N1-C6: 109.3(1), C5-N1-C4: 111.8(1).

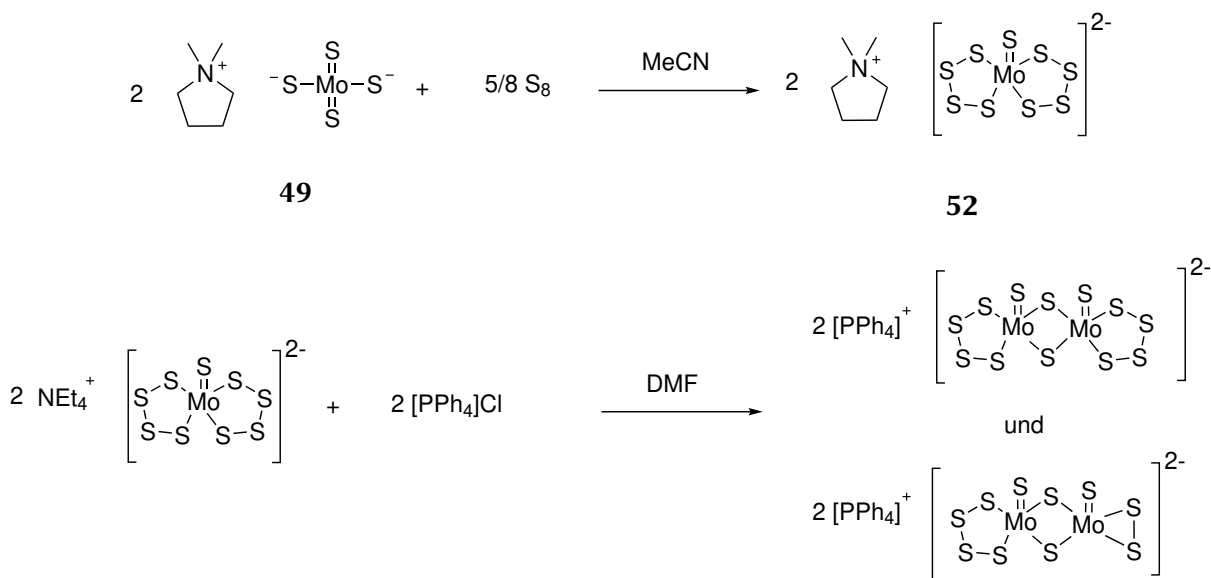
DMPyr₂[MoS₄] **49** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P4₂/n mit vier Formeleinheiten je Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befinden sich jeweils zwei Dimethylpyrrolidinium-Kationen und ein Tetrathiomolybdat-Dianion.

Die Schwefel-Atome umgeben das Molybdän (VI) erwartungsgemäß nahezu ideal tetraedrisch mit Bindungswinkeln zwischen $109.40(2)^\circ$ und $110.03(2)^\circ$. Die Bindungslängen und -winkel stimmen mit anderen Daten vergleichbarer Tetrathiomolybdat-Salzen überein.^[217,278] Die Bindungslängen der Dimethylpyrrolidinium-Kationen liegen im ähnlichen Bereich, wie die für die Verbindungen DMPyr[S₂CNH^tBu] **3**, DMPyr[S₂CPyr] **4** und DMPyr[S₂CNHⁱPr] **5** (vgl. Abschnitt 1.3.6). EMIM₂[MoS₄] **50** kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe I4₁/a. Die Auswertung ist identisch mit den für EMIM₂[MoS₄] von FINGER erzielten Ergebnissen und wird daher nicht weiter diskutiert (vgl. Abschnitt 5.4.3).^[217]

Die synthetisierten Verbindungen wurden insbesondere in Beschichtungsexperimenten im Hinblick auf die thermolytische Bildung von MoS₂ untersucht

5.2.1. Reaktionen von Tetrathiomolybdaten mit elementarem Schwefel

Thiomolybdate bilden eine Vielzahl unterschiedlicher binärer Strukturen in Form von ein-, zwei- und dreikernigen Dianionen, welche über die Reaktion von den Schwefel- bzw. Sulfiden ineinander überführt werden können.^[279,280] Anfang der 1980er Jahre wurden in der Gruppe um COUCOUVANIS Reaktionen von Tetrathiomolybdaten mit elementarem Schwefel und organischen Polysulfiden untersucht. Dabei wurde das Bis-tetrasulfidothiomolybdat-Dianion entdeckt und anhand der Verbindung (NEt₄)₂[MoS(S₄)₂] röntgenkristallographisch untersucht.^[279,280]



Schema 5.52: Darstellung des Bis(tetrasulfido)thiomolybdates DMPyr₂[MoS(S₄)₂] **52**, (Ph₄P)₂[Mo₂(μ-S)₂(S)₂(S₄)] und (Ph₄P)₂[Mo₂(μ-S)₂(S)(S₄)₂].^[280]

Hier ist insbesondere die Kristallisation durch Einsatz von quartärer Ammonium-Kationen entscheidend, da bisher die Abtrennung/Aufreinigung der Bis-tetrasulfidothiomolybdat-Dianionen über selektive Kristallisation aus Acetonitril oder DMF erfolgte.^[280] Desweiteren führten entsprechende Reaktionen mit Verbindungen auf Basis des [PPh₄]⁺-Kations zu zweikernigen Dianionen.^[280] Versuche eines Kationenaustauschs von (NEt₄)₂[MoS(S₄)₂] mit [PPh₄]Cl waren nicht erfolgreich und führten stattdessen zu den Verbindungen (Ph₄P)₂[Mo₂(μ-S)₂(S)₂(S₂)(S₄)] und (Ph₄P)₂[Mo₂(μ-S)₂(S)₂(S₄)₂] (vgl. Schema 5.52).^[280]

In dieser Arbeit wurde die Bildung des [MoS(S₄)₂]-Dianions bei der Reaktion von DMPyr₂[MoS₄] mit elementarem Schwefel in Acetonitril betrachtet (Schema 5.52). Bei dieser Reaktion wurde eine Braunfärbung der Reaktionslösung nach Zugabe des elementaren Schwefels innerhalb weniger Minuten beobachtet. Nach einer Reaktionsdauer von zwölf Stunden wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat im Feinvakuum eingedampft. Die Ausbeute an **52** betrug 53%. Die Triebkraft der Reaktion ist auf die bessere Delokalisation der negativen Ladungen im Dianion zurück geführt werden und damit auf die Bildung des thermodynamisch stabileren Produkts. Es ist davon auszugehen, dass der elementare Schwefel nukleophil vom Dianion angegriffen wird, gefolgt von einem nukleophilen Abbau von Schwefel. Hierbei wird nach SCHMIDT *et al.* in einem ersten Schritt durch den Angriff des Nukleophils eine nonasulfidische Zwischenstufe gebildet, die je nach Anwesenheit von weiteren Nukleophilen in kürzerkettige Sulfide überführt wird.^[281,282] Dieser nukleophile Schwefel-Abbau ist in diesem Fall gekoppelt mit einer Reduktion von Mo(VI) in [MoS₄]²⁻ zu Mo(IV) in [MoS(S₄)₂]²⁻.

Die Ergebnisse der ¹H- und ¹³C-NMR-Untersuchungen sind analog mit denen des Edukts, was darauf zurückzuführen ist, dass sich die NMR-aktiven Kerne lediglich in den Kationen befinden und das Anion keinen Einfluss ausübt. Die elementaranalytischen Untersuchungen stimmen mit den erwarteten Werten hinreichend überein.

DMPyr₂[MoS(S₄)₂] **52** wurde thermogravimetrisch untersucht (vgl. Abbildung 5.64). Die Untersuchung wurde in zwei Messabschnitte unterteilt. Zuerst wurde die Probe mit einer Aufheizrate von 10 $\frac{K}{min}$ von 25 °C auf 900 °C erhitzt und anschließend bei einer Isotherme von 900 °C getempert. DMPyr₂[MoS(S₄)₂] **52** zerfällt in einem einstufigen Verlauf beginnend bei 163 °C. Die maximale Abbaugeschwindigkeit wird bei einer Temperatur von 186 °C erreicht. Bis 900 °C wurde ein Massenabbau von 53% beobachtet, während bei der Isothermen weitere 2% der Masse abgebaut wurden, sodass nach der vollständigen Messung ein 55% der Masse abgebaut wurde und ein Rückstand von 45% der ursprünglich eingesetzten Masse verblieb. Im Fall einer Zersetzung zu reinem MoS₂ ist von einem Rückstand von 27% auszugehen. Bei DMPyr₂[MoS(S₄)₂] **52** kann also nicht von einer sauberen Zersetzung zu MoS₂ ausgegangen werden. Die Verbindung DMPyr₂[MoS(S₄)₂] **52** wurde dennoch in verschiedenen Beschichtungsexperimenten untersucht (vgl. Abschnitt 6).

Desweiteren konnte die Festkörperstruktur anhand einer Strukturanalyse von braunen Einkristallen von DMPyr₂[MoS(S₄)₂] **52** durchgeführt werden, die aus Acetonitril isoliert wurden.

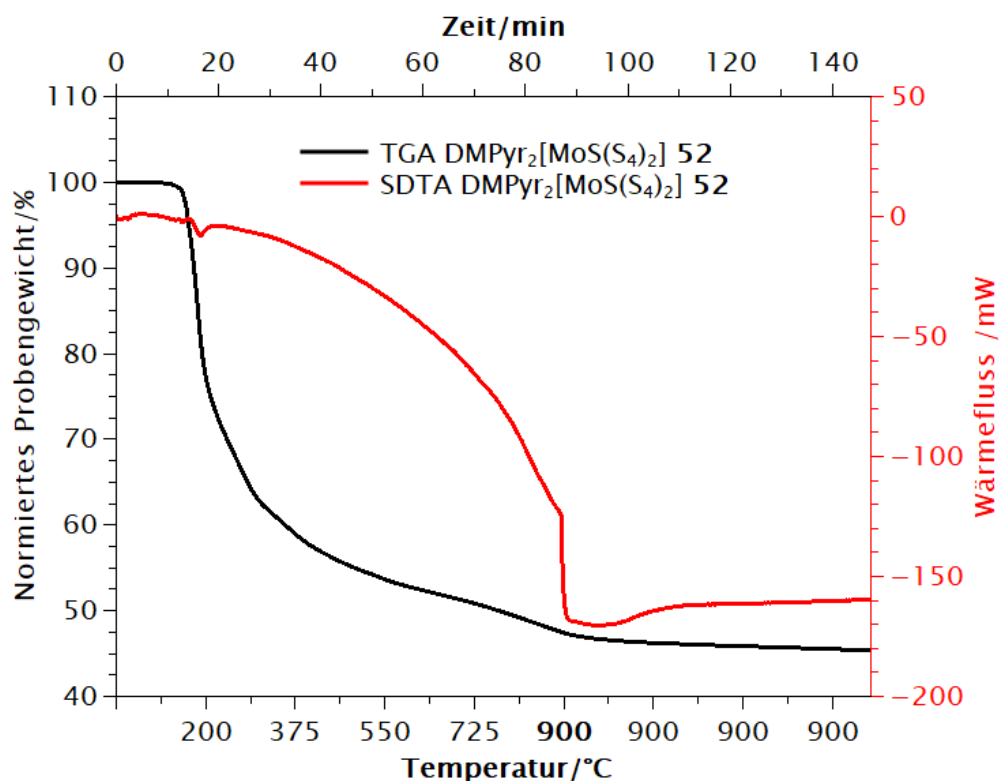


Abbildung 5.64.: TGA- (schwarz) und SDTA- (rot)- Kurve von $\text{DMPyr}_2[\text{MoS}(\text{S}_4)_2]$ **52**. Es wurde bei einer Aufheizrate von $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ bis zu einer Temperatur von 900°C und 60 min mit einer Isotherme bei 900°C geheizt.

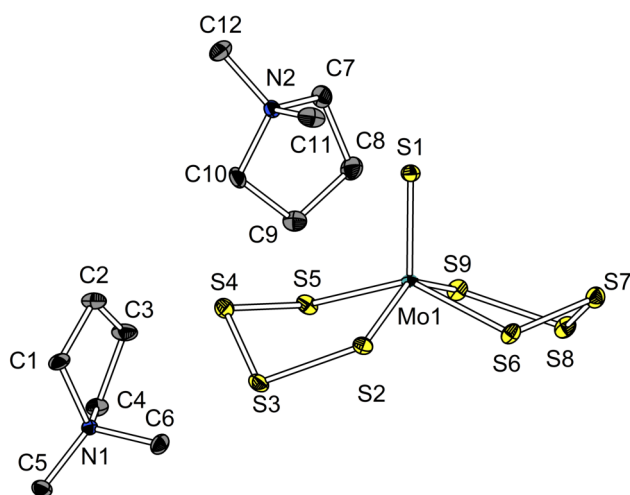


Abbildung 5.65.: Molekülstruktur von $\text{DMPyr}_2[\text{MoS}(\text{S}_4)_2]$ **52** im Festkörper. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /°: Mo1-S1: 2.136(1), Mo1-S2: 2.348(1), Mo1-S5: 2.385(1), Mo1-S6: 2.375(1), Mo1-S9: 2.327(1), N1-C5: 1.494(3), N1-C6: 1.499(3), S2-S3: 2.152(1), S3-S4: 2.028(1), S4-S5: 2.112(1), S6-S7: 2.109(1), S7-S8: 2.020(1), S8-S9: 2.183(1), S1-Mo1-S9: 108.95(2), S1-Mo1-S2: 107.68(2), S9-Mo1-S5: 79.40(2), S2-Mo1-S5: 89.43(2), S6-Mo1-S5: 142.78(2), S2-S3-S4-S5: 49.63(4), S6-S7-S8-S9: 47.97(4).

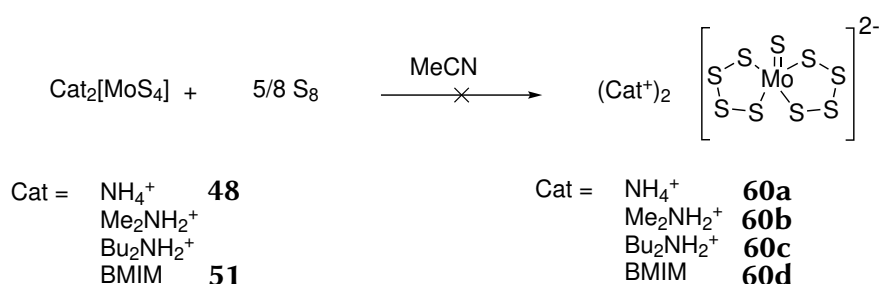
DMPyr₂[MoS(S₄)₂] **52** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe Pca2₁ als rote Blöcke mit vier Formeleinheiten je Elementarzelle. Die Struktur wurde als meroedrischer Inversionszwilling im Verhältnis 67:33 verfeinert. In der asymmetrischen Einheit befinden sich jeweils zwei Dimethylpyrrolidinium-Kationen und ein Bis(tetrasufido)thiomolybdat-Dianion. Das Molybdän-Zentralatom ist pyramidal von fünf Schwefelatom umgeben. Dabei bindet das terminale Schwefelatom sowie zwei bidentat bindende Tetrasulfideinheiten an das Molybdän-Zentralatom. Das Dianion wurde bereits in Form von (NEt₄)₂[MoS(S₄)₂] von COUCOUVANIS *et al.* veröffentlicht.^[279,280]

Die Bindungslängen und -winkel des Dimethylpyrrolidinium-Kations sind nahezu identisch zu anderen salzartigen Festkörperstrukturen wie DMPyrSCN oder den in Abschnitt 1 diskutierten ionischen Flüssigkeiten mit Dithiocarbamat-Anion.^[164] Die Bindungslängen und -winkel des Bis(tetrasufido)thiomolybdat-Dianions liegen in der gleichen Größenordnung wie die von COUCOUVANIS *et al.* veröffentlichten Daten der Verbindung (NEt₄)₂[MoS(S₄)₂].^[279] In Tabelle 5.34 sind einige Bindungslängen und -winkel gegenübergestellt.

Tabelle 5.34.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Strukturen von DMPyr₂[MoS(S₄)₂] **52** im Vergleich zu (NEt₄)₂[MoS(S₄)₂].^[279]

	DMPyr ₂ [MoS(S ₄) ₂] 52	(NEt ₄) ₂ [MoS(S ₄) ₂] ^[279]
	Länge / Å	Länge / Å
Raumgruppe	Pca 2 ₁	Ibca
Bindung		
Mo1=S1	2.136(1)	2.128(1)
Mo1-S2	2.348(1)	2.331(1)
Mo1-S5	2.385(1)	2.387(1)
S2-S3	2.152(1)	2.166(1)
S3-S4	2.028(1)	2.012(1)
S4-S5	2.112(1)	2.107(1)
	Winkel/°	Winkel/°
S2-Mo1-S5	89.43(2)	90.32 (3)
S1-Mo1-S2	107.68(2)	105.88 (3)
S1-Mo1-S5	109.95(2)	110.83 (3)
S2-Mo1-S6	77.79(2)	78.45 (3)
S2-S3-S4-S5	49.63(4)	50.48(6)

Entsprechende Versuche zur Darstellung des Bis(tetrasulfido)thiomolybdat-Dianions in Form von $(\text{NH}_4)_2[\text{MoS}_4]$, $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2[\text{MoS}_4]$, $(^n\text{Bu}_2\text{NH}_2)_2[\text{MoS}_4]$ und $\text{BMIM}_2[\text{MoS}_4]$ waren hingegen nicht erfolgreich (Schema 5.53). Während der Reaktionen erfolgte im Vergleich zu der Darstellung von $\text{DMPyr}_2[\text{MoS}(\text{S}_4)_2]$ **52** weder eine Farbänderung des Reaktionsgemischs, noch löste sich der zugegebene Schwefel. Nach einer Reaktionszeit von zwölf Stunden wurden die entsprechenden Reaktionsgemische filtriert und das entsprechende Filtrat eingedampft. Der Feststoff, der bei der Reaktion zu **60a** gewonnen wurde zeigt erhebliche kohlenstoffhaltige Verunreinigungen. Die anderen Versuche lieferten geringe Mengen eines jeweils roten Öls. Aufreinigungen per Kristallisation waren nicht erfolgreich. Reaktionen nach diesem Schema wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

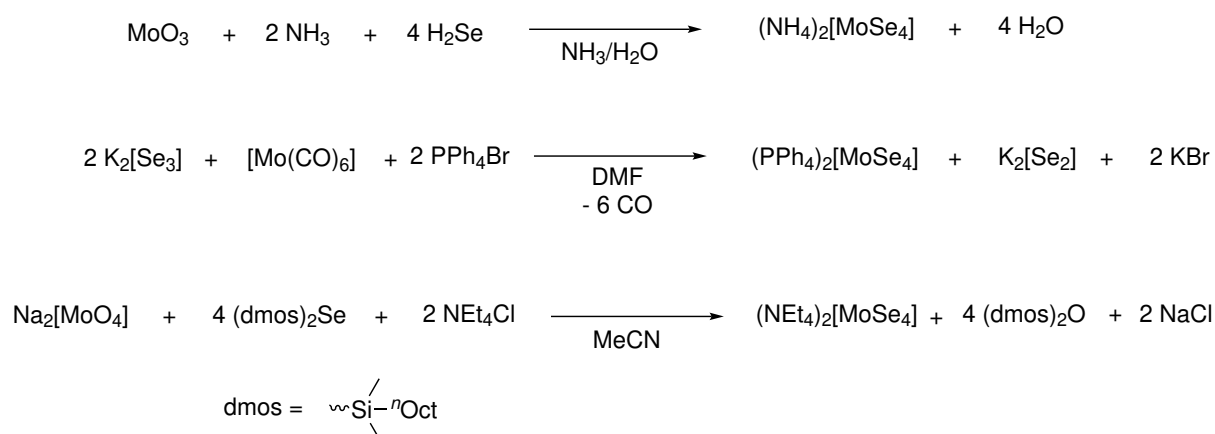


Schema 5.53: Nicht erfolgreiche Synthesen von Bis(tetrasulfido)thiomolybdat-Salzen $\text{Kat}_2[\text{MoS}(\text{S}_4)_2]$ mit NH_4^- (**60a**), Me_2NH_2^- (**60b**), $^n\text{Bu}_2\text{NH}_2^-$ (**60c**) und BMIM-Kation (**60d**).

Bis auf das in dieser Arbeit diskutierte $\text{DMPyr}_2[\text{MoS}(\text{S}_4)_2]$ **52** und das von COUCOUVANIS *et al.* veröffentlichte $(\text{NEt}_4)_2[\text{MoS}(\text{S}_4)_2]$ konnten nach eingehender Recherche keine Verbindungen mit Bis(tetrasulfido)thiomolybdat-Dianion rein synthetisiert bzw. charakterisiert werden.^[279] Eine Gemeinsamkeit der Verbindungen ist, dass es sich bei dem Kation um ein Tetraalkylammonium-Kation handelt. Da die Synthese von Komplexen mit anderen Kationen bisher nicht erfolgreich war, scheint eine stabilisierende Wirkung von den Tetraalkylammonium-Kationen auf das Bis(tetrasulfido)thiomolybdat-Dianion auszugehen. Daher liegt die Vermutung nahe, dass verschiedene Kationen die Ausbildung bestimmter Anionen begünstigen. So führten Versuche von COUCOUVANIS *et al.* zum Kationenaustausch von $(\text{NEt}_4)_2[\text{MoS}(\text{S}_4)_2]$ mit $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ zu zweikernigen Dianionen wie $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2)(\text{S}_4)]$ und $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_4)_2]$.^[280]

5.2.2. Darstellung von Tetraselenidomolybdaten

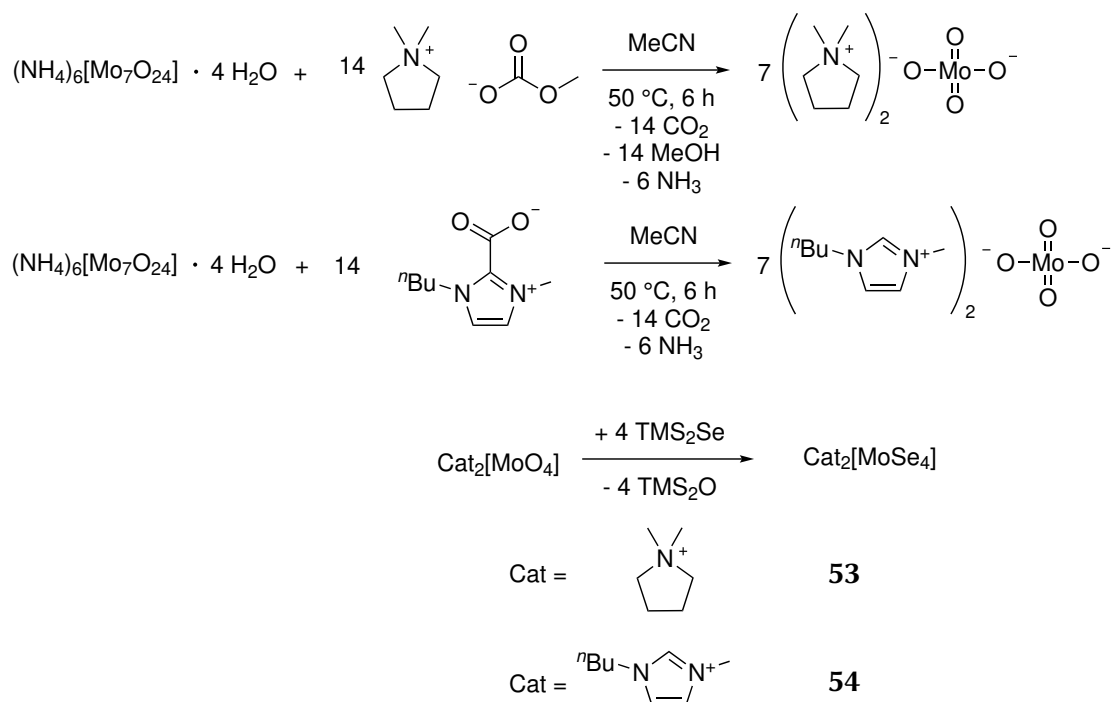
Tetraselenidomolybdate wurden erstmals im Jahr 1967 von MÜLLER *et al.* durch Einleiten von H₂Se in eine wässrige ammoniakalische Lösung von MoO₃ synthetisiert und charakterisiert.^[283] Eine alternative Synthese wurde von O'NEAL *et al.* vorgestellt, bei der [Mo(CO)₆] mit dem Polyselenid K₂[Se₃] und PPh₄Br umgesetzt wurde.^[284] Da H₂Se extrem giftig, teuer und schwer handhabbar ist, nutzte WARDLE *et al.* etwa zeitgleich Bis(dimethyl-*n*-octylsilyl)selenid ((dmos)₂Se) als Selen-Quelle.^[285] Ein Kationen-Austausch kann in der Regel durch die Reaktion mit tetrasubstituierten Ammonium- oder Phosphoniumhalogeniden erreicht werden.^[284,285] Durch Reaktion mit rotem, elementarem Selen wurde dabei auch das dem [MoS(S₄)₂]²⁻ analoge Dianion [MoSe(Se₄)₂]²⁻ dargestellt.^[284,285]



Schema 5.54: Darstellung von [MoSe(Se₄)₂]²⁻-Salzen nach MÜLLER *et al.* (oben) und O'NEAL *et al.* (mittig) und WARDLE *et al.* (unten).^[283–285]

In dieser Arbeit wurden zur Darstellung von Tetraselenidomolybdaten, angelehnt an WARDLE *et al.*, Bis(trimethylsilyl)selenid (TMS₂Se) verwendet.^[285] Ein Vorteil der Reaktion von TMS₂Se ist die Oxophilie der TMS-Gruppen. Die Bildung des im Vergleich deutlich stabileren TMS₂O stellt die Triebkraft der in Schema 5.55 gezeigten Reaktion dar.

Zur Synthese der Tetraselenidomolybdaten **53** und **54** mit organischem Kation wurde gemäß Schema 5.55 (NH₄)₆[Mo₇O₂₄] mit Dimethylpyrrolidinium Methylcarbonat und 1-Butyl-4-Methylimidazolium-2-carboxylat umgesetzt, um das entsprechende DMPyr₂[MoO₄] bzw. BMIM₂[MoO₄] zu erhalten. Das Reaktionsgemisch wurde für sechs Stunden auf 50 °C erhitzt. Ohne Isolierung dieser angenommenen Zwischenprodukte wurden jeweils vier Äquivalente TMS₂Se zugegeben, woraufhin sich das Reaktionsgemisch jeweils tiefrot färbte. Dabei kam es zur Bildung von TMS₂O unter schrittweisem Austausch des Sauerstoffs in den Tetrathiomolybdaten mit Selen. Bei der Darstellung von DMPyr₂[MoSe₄] **53** wurde das Reaktionsgemisch anschließend für 60 min unter Rückfluss erhitzt, wobei sich dieses tiefblau verfärbte.



Schema 5.55: Zweistufige Darstellung von $\text{DMPyr}_2\text{[MoSe}_4\text{]}$ **53** und $\text{BMIM}_2\text{[MoSe}_4\text{]}$ **54**; oben: Austausch des Kations durch Reaktion mit Methylcarbonat/ Imidazolimcarboxylat; unten: O/Se-Austausch durch Reaktion mit TMS_2Se .

Im Fall von $\text{BMIM}_2\text{[MoSe}_4\text{]}$ **54** wurde das Reaktionsgemisch für 24 h auf -24°C gekühlt, wobei sich dieses von tiefrot über dunkelgelb und grün zu tiefblauer Farbe färbte. Diese Farbänderungen lassen sich mit dem schrittweisen Austausch der Sauerstoffatome des $[\text{MoO}_4]^{2-}$ durch Selen erklären. Die Lösungen wurden nach beendetem Farbumschlag im Feinvakuum eingengt und mit Et_2O versetzt. $\text{DMPyr}_2\text{[MoSe}_4\text{]}$ **53** fiel als dunkelblauer Feststoff aus, während $\text{BMIM}_2\text{[MoSe}_4\text{]}$ **54** verunreinigt als Öl erhalten wurde. $\text{DMPyr}_2\text{[MoSe}_4\text{]}$ **53** wurde abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet. Die überstehende Lösung im Fall von $\text{BMIM}_2\text{[MoSe}_4\text{]}$ **54** wurde dekantiert und das Öl im Feinvakuum getrocknet.

$\text{DMPyr}_2\text{[MoSe}_4\text{]}$ **53** und $\text{BMIM}_2\text{[MoSe}_4\text{]}$ **54** wurden mittels ^1H -, ^{13}C - und ^{77}Se -NMR-Spektroskopie, massenspektrometrisch und elementaranalytisch untersucht.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen lieferten naturgemäß lediglich Hinweise auf die Kationen. Die Signale sind hinsichtlich Verschiebung und Intensität in derselben Größenordnung wie andere ionische Verbindungen mit DMPyr- oder BMIM-Kation (vgl. Abschnitt 1). Im Fall von $\text{BMIM}_2\text{[MoSe}_4\text{]}$ **54** muss aufgrund von zwei Signalsätzen davon ausgegangen werden, dass das Produkt nicht rein erhalten wurde oder sich zum Butylmethylimidazol-2-selenon zersetzt. Die Verschiebung des Singuletts im ^{77}Se -NMR-Spektrum von 1667 ppm für $\text{DMPyr}_2\text{[MoSe}_4\text{]}$ **53** bzw. 1662 ppm für $\text{BMIM}_2\text{[MoSe}_4\text{]}$ **54** sind in guter Übereinstimmung mit den von WARDLE *et al.* veröffentlichten Verschiebungen von 1643 ppm für $(\text{NEt}_4)_2\text{[MoSe}_4\text{]}$.^[285]

Die IR-Spektren von DMPyr₂[MoSe₄] **53** und BMIM₂[MoSe₄] **54** weisen lediglich Signale auf, die Rückschlüsse auf das Kation zulassen (vgl. Abbildung 5.66). Im Fall von BMIM₂[MoSe₄] **54** lässt sich beispielsweise die Bande bei 1560 cm⁻¹ einer C-N-Bindung mit Doppelbindungsanteil zuordnen. Die Mo-Se-Schwingung wird von WARDLE *et al.* bei 338 cm⁻¹ angegeben und konnten in den von 400-4000 cm⁻¹ aufgenommenen Spektren nicht beobachtet werden.^[285]

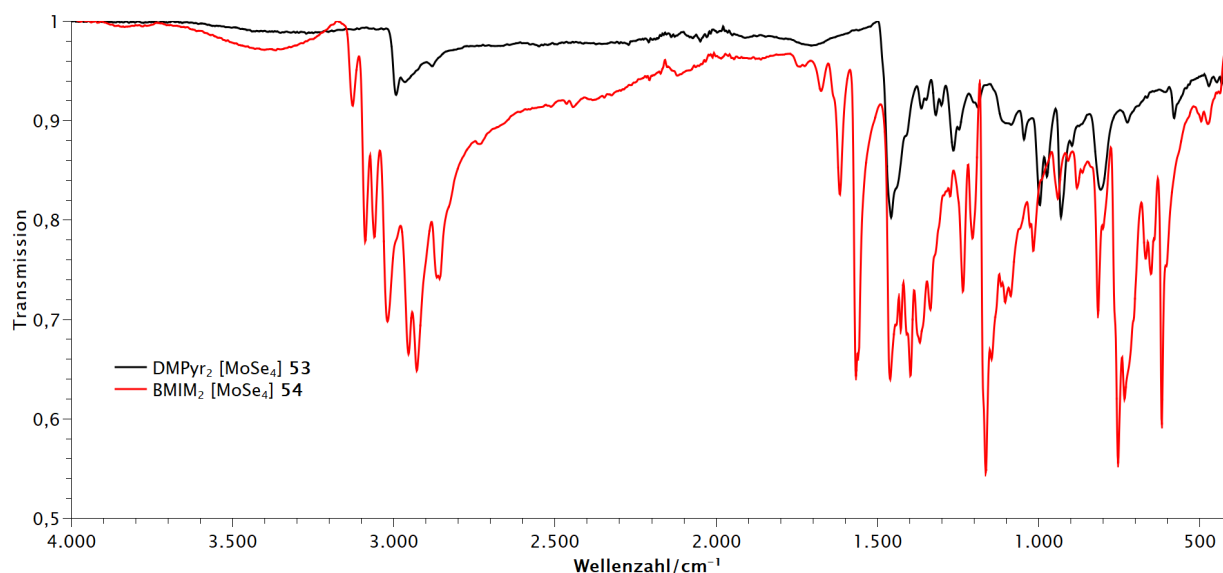


Abbildung 5.66.: IR-Spektren von DMPyr₂[MoSe₄] **53** und BMIM₂[MoSe₄] **54** im Vergleich.

In den massenspektrometrischen Untersuchungen konnte aufgrund der einfachen Zersetzung lediglich die Kationen nachgewiesen werden. Die elementaranalytischen Ergebnisse decken sich im Fall von DMPyr₂[MoSe₄] **53** sehr gut mit den berechneten Werten. Im Fall von BMIM₂[MoSe₄] **54** weichen diese jedoch stark ab. Die elementaranalytischen Ergebnisse wurden in Tabelle 5.35 zusammengefasst.

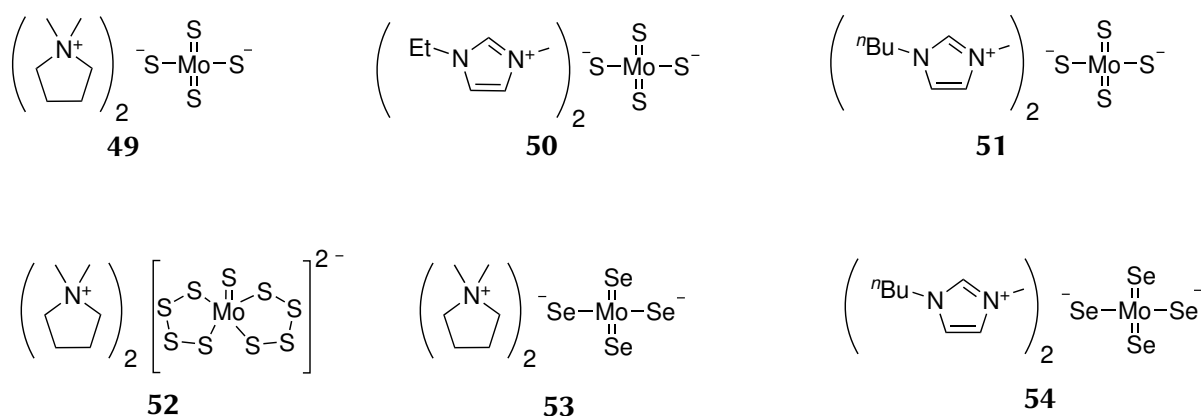
Tabelle 5.35.: Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen von DMPyr₂[MoSe₄] **53** und BMIM₂[MoSe₄] **54** im Vergleich mit den berechneten Werte der entsprechenden Zusammensetzung.

Verbindung	gefundene (berechnete) Gehalte / %		
	C	H	N
DMPyr ₂ [MoSe ₄] 53	23.43 (23.54)	4.52 (4.61)	4.42 (4.58)
BMIM ₂ [MoSe ₄] 54	32.41 (27.84)	5.12 (4.38)	9.06 (8.12)

5.2.3. Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden die Darstellung der Tetrathiomolybdate $\text{DMPyr}_2[\text{MoS}_4]$ **49**, $\text{EMIM}_2[\text{MoS}_4]$ **50** und $\text{BMIM}_2[\text{MoS}_4]$ **51** sowie die Synthese von $\text{DMPyr}_2[\text{MoS}(\text{S}_4)_2]$ **52** ausgehend von $\text{DMPyr}_2[\text{MoS}_4]$ **49** mit elementarem Schwefel vorgestellt. Weiterhin konnte eine verbesserte Darstellungsmethode von Tetraselenidomolybdaten entwickelt werden (vgl. Schema 5.56).

Durch Optimierung der Synthesevorschrift von FINGER konnten $\text{DMPyr}_2[\text{MoS}_4]$ **49**, $\text{EMIM}_2[\text{MoS}_4]$ **50** und $\text{BMIM}_2[\text{MoS}_4]$ **51** in Ausbeuten über 90% erhalten werden.^[278] Die Verbindung $\text{DMPyr}_2[\text{MoS}_4]$ **49** konnte durch Reaktion mit elementarem Schwefel in $\text{DMPyr}_2[\text{MoS}(\text{S}_4)_2]$ **52** überführt und kristallographisch untersucht werden. Die Struktur des Dianions $[\text{MoS}(\text{S}_4)_2]^{2-}$ ist vergleichbar mit $(\text{NEt}_4)_2[\text{MoS}(\text{S}_4)_2]$, das von COUCOUVANIS *et al.* untersucht wurde.^[279] Untersuchungen der analogen Reaktion mit Tetrathiomolybdaten mit den Kationen NH_4^+ , Me_2NH_2^+ , Bu_2NH_2^+ und BMIM^+ waren hingegen nicht erfolgreich. Dies legt die Vermutung nahe, dass das Dianion $[\text{MoS}(\text{S}_4)_2]^{2-}$ bislang lediglich durch Anwesenheit von quartären Ammonium-Kationen stabilisiert werden kann.



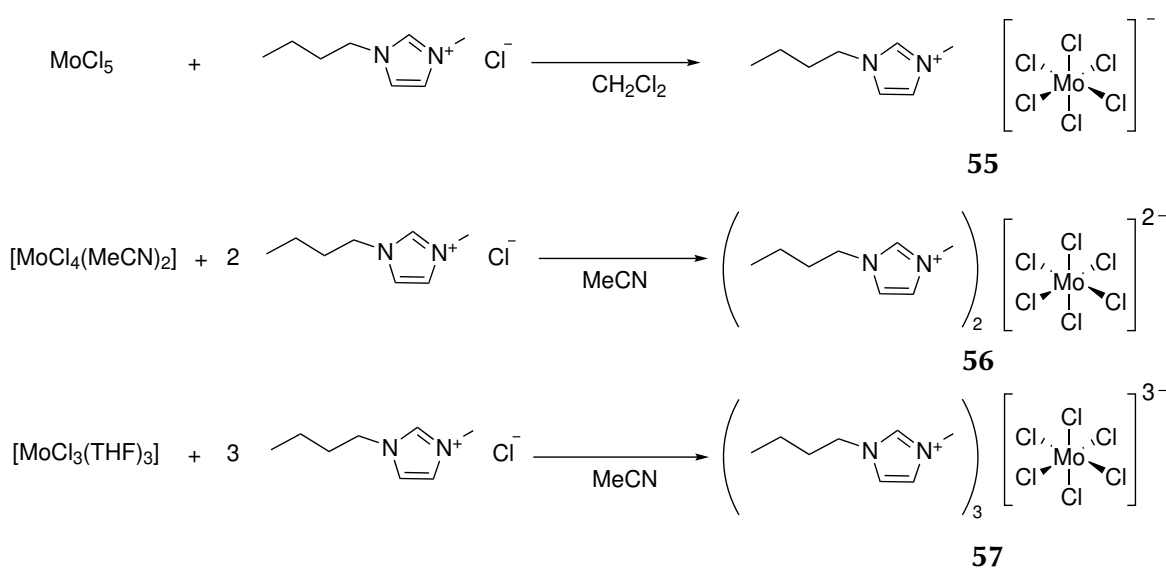
Schema 5.56: Übersicht der in dieser Arbeit synthetisierten Tetrathiomolybdate **48** - **51** sowie des Bis(tetrasulfido)thiomolybdates **52** und der Tetraselenidomolybdate **53** - **54**.

Desweiteren wurde eine Eintopfsynthese aufbauend auf den Arbeiten von WARDLE *et al.* zur Darstellung von Tetraselenidomolybdaten mit organischem Kation vorgestellt.^[285] Dabei wurde im ersten Schritt $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ mit Dimethylpyrrolidiniummethylcarbonat sowie 1-Butyl-3-methyl-2-carboxylat umgesetzt. Durch die nachfolgende Reaktion mit TMS_2Se konnte das Molybdat in das entsprechende Tetraselenidomolybdat $[\text{MoSe}_4]^{2-}$ überführt werden. Als Kationen wurden DMPyr und BMIM verwendet. Hierbei fiel $\text{DMPyr}_2[\text{MoSe}_4]$ **53** in guter Reinheit an, während $\text{BMIM}_2[\text{MoSe}_4]$ **54** nur stark verunreinigt als Öl erhalten werden konnte. Diese Verbindungen könnten beispielsweise als Präkursoren von ternären Clusterverbindungen oder Halbleitermaterialien Einsatz finden.

5.3. Darstellung von Hexachloridomolybdaten

MoCl₅ gilt als gute LEWIS-Säure gegenüber nicht oxidierbaren Liganden, was auch aus der Festkörperstruktur ersichtlich wird. MoCl₅ liegt im Festkörper als Dimer vor, wobei zwei Chlorid-Liganden die beiden Molybdän-Kerne verbrücken. Die Chloridoliganden umgeben die jeweiligen Molybdänzentren nahezu oktaedrisch, wobei beide Oktaeder kantenverknüpft sind.^[286] Wird zu MoCl₅ ein ionisches Chlorid in Form von z.B. NEt₄Cl gegeben, bildet sich ein [MoCl₆]⁻-Anion aus.^[287] Dieses Verhalten wird auch bei Mo(IV)- und Mo(III)-Chloriden beobachtet. Durch die Reaktion von MoCl₅ mit [NEt₄]Cl konnten BRIDSON *et al.* NEt₄[MoCl₆] erhalten. Bei geringfügigen Verunreinigungen des [NEt₄]Cl wurde eine Reduktion zu Mo(IV) und die Isolierung von (NEt₄)₂[MoCl₆] beobachtet.^[287] Trianionen [MoCl₆]³⁻ wurden bisher vor allem elektrochemisch durch Reduktion von MoCl₅ in Anwesenheit von Kationen wie Lithium, Ammonium oder Kalium dargestellt.^[288]

Die LEWIS-Acidität von Molybdänchloriden wurde in dieser Arbeit ausgenutzt, um ausgehend von MoCl₅, [MoCl₄(CH₃CN)₂] und [MoCl₃(THF)₃] die Verbindungen BMIM[MoCl₆] **55**, BMIM₂[MoCl₆] **56** und BMIM₃[MoCl₆] **57** herzustellen (vgl. Schema 5.57).



Schema 5.57: Darstellung von BMIM[MoCl₆] **55**, BMIM₂[MoCl₆] **56** und BMIM₃[MoCl₆] **57**.

Die Ausbeuten der Reaktionen liegen bei 80% im Fall von BMIM[MoCl₆] **55**, 86% bei der Darstellung von BMIM₃[MoCl₆] **57** und 99% im Fall von BMIM₂[MoCl₆] **56**.

Die Verbindungen wurden elementaranalytisch, IR-spektroskopisch und sofern geeignete Einkristalle erhalten werden konnten, röntgenkristallografisch untersucht. Es wurden IR-Spektren von $\text{BMIM}_2[\text{MoCl}_6]$ **56** und $\text{BMIM}_3[\text{MoCl}_6]$ **57** aufgenommen (vgl. Abbildung 5.67). Diese unterscheiden sich nicht signifikant voneinander, da im gemessenen Bereich vor allem Banden des BMIM-Kations zu finden sind (vgl. Abschnitt 1.3.4). Die Mo-Cl-Streckschwingungen sind laut Literatur zwischen 320 und 340 cm^{-1} zu finden.^[289,290] Diese liegen außerhalb des gemessenen Bereichs.

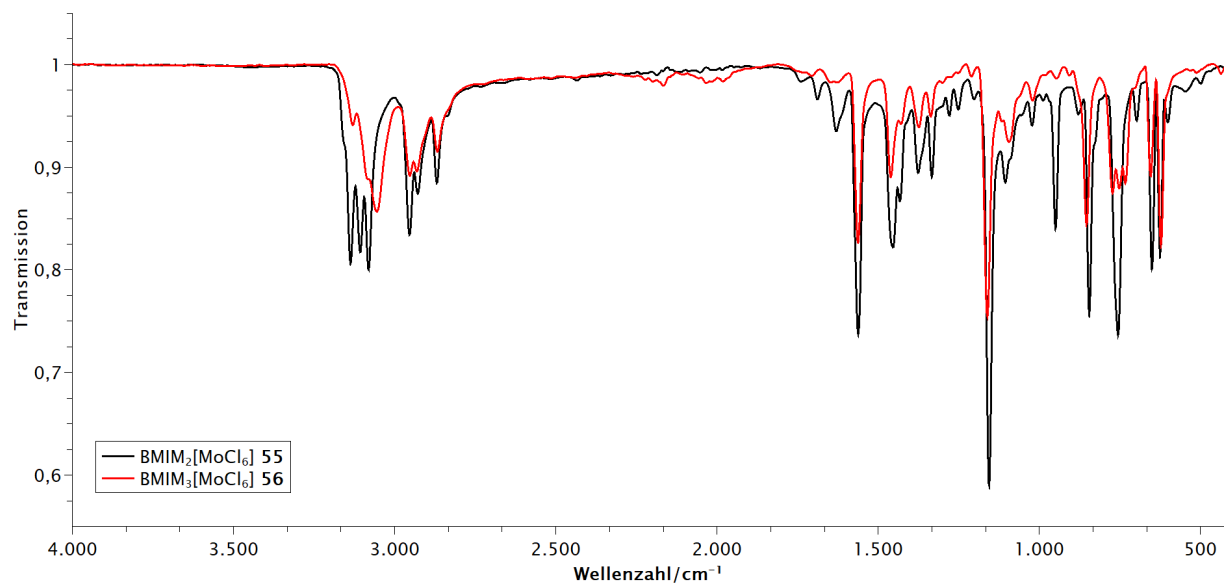


Abbildung 5.67.: IR-Spektren von $\text{BMIM}_2[\text{MoCl}_6]$ **56** (schwarz) und $\text{BMIM}_3[\text{MoCl}_6]$ **57** (rot) im Vergleich.

$\text{BMIM}[\text{MoCl}_6]$ wurde erstmals von LUNGWITZ *et al.* im Rahmen der Arbeit zur Ermittlung der Stärke von Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen Kationen und komplexen Chlorido-Anionen dargestellt und als ölige Flüssigkeit erhalten.^[291] In dieser Arbeit hat sich jedoch gezeigt, dass in Reinform erhaltenes $\text{BMIM}[\text{MoCl}_6]$ bei Raumtemperatur als Feststoff vorliegt, jedoch mit 46 °C einen sehr niedrigen Schmelzpunkt aufweist. Da LUNGWITZ *et al.* lediglich NMR-Untersuchungen durchgeführt haben, könnten Verunreinigungen zu einer Schmelzpunktniedrigung geführt haben.

Die elementaranalytischen Ergebnisse von $\text{BMIM}[\text{MoCl}_6]$ **55**, $\text{BMIM}_2[\text{MoCl}_6]$ **56** und $\text{BMIM}_3[\text{MoCl}_6]$ **57** sind in sehr guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten. In Tabelle 5.36 sind die elementaranalytischen Ergebnisse im Vergleich zu den berechneten Werten dargestellt.

Tabelle 5.36.: Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen von $\text{BMIM}[\text{MoCl}_6]$ **55**, $\text{BMIM}_2[\text{MoCl}_6]$ **56** und $\text{BMIM}_3[\text{MoCl}_6]$ **57** im Vergleich zu den berechneten Werte.

Verbindung	gefundene (berechnete) Anteile / %		
	C	H	N
$\text{BMIM}[\text{MoCl}_6]$ 55	21.86 (21.45)	3.49 (3.38)	6.79 (6.25)
$\text{BMIM}_2[\text{MoCl}_6]$ 56	32.94 (32.73)	5.11 (5.15)	9.76 (9.54)
$\text{BMIM}_3[\text{MoCl}_6]$ 57	38.99 (39.69)	6.18 (6.25)	11.44 (11.57)

Beim Versuch der Kristallisation der Verbindungen **55** - **57** konnten Einkristalle erhalten werden. Im Fall von $\text{BMIM}[\text{MoCl}_6]$ **55** wurde ein grünfarbener Einkristall erhalten, wobei sich in der Molekülstruktur das Produkt einer Cl-O-Metathesereaktion oder Hydrolyse beobachten ließ.

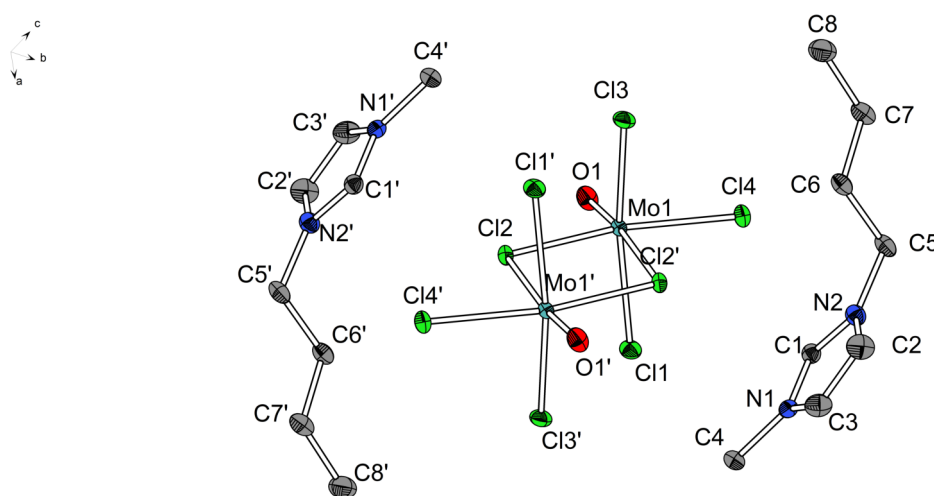
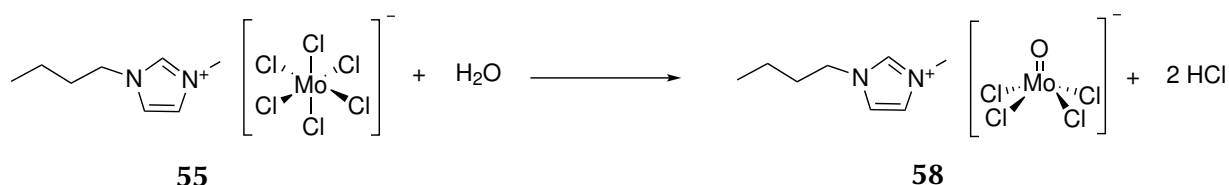


Abbildung 5.68.: Molekülstruktur von $\text{BMIM}_2[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]$ **58** im Festkörper. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / °: Mo1-O1: 1.654(1), Mo1-Cl1: 2.366(1), Mo1-Cl2: 2.419(1), Mo1-Cl3: 2.346(1), Mo1-Cl4: 2.357(1), N1-C1: 1.331(2), N1-C3: 1.378(2), N1-C4: 1.468(2), C1-N2: 1.330(2), O1-Mo1-Cl3: 99.45(4), O1-Mo1-Cl4: 100.36(4), Cl3-Mo1-Cl4: 87.74(2), O1-Mo1-Cl1: 98.75(4), O1-Mo1-Cl2': 98.75(4) .

Es konnten messbare hellgrüne Einkristalle von $\text{BMIM}_2[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]$ **58** aus einer dunkelblauen Lösung von $\text{BMIM}[\text{MoCl}_6]$ **55** in Dichlormethan erhalten werden. Die Reaktion von $\text{BMIM}[\text{MoCl}_6]$ **55** zu $\text{BMIM}[\text{MoOCl}_4]$ lässt sich auf die Kontamination mit Silikonfett oder Wasser zurückführen. Dabei kommt es zu einem Austausch von zwei Chloridoliganden mit einem Sauerstoffligand in $\text{BMIM}[\text{MoCl}_6]$ **55** unter Bildung von $\text{BMIM}_2[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]$ **58** (vgl. Schema 5.58).



Schema 5.58: Bildung von $\text{BMIM}_2[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]$ **58** durch Hydrolyse von $\text{BMIM}[\text{MoCl}_6]$ **55**.

$\text{BMIM}_2[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]$ **58** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein BMIM-Kation und $[\text{MoOCl}_4]^-$ -Anion. Das Anion liegt jedoch als $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Dimer vor.

Das zentrale Molybdänatom ist jeweils von einem terminalen Sauerstoff und vier Chloratomen pyramidal bzw. bei Betrachtung des Dianions, verzerrt oktaedrisch umgeben. Gegenüber der Mo-O-Bindung (Mo1-O1: 1.6536(12)) wird eine zusätzliche, im Vergleich zu den direkt gebundenen Chloriden (2.3664(4) - 2.4191(4) Å) sehr lange, Mo-Cl-Bindung (Mo1-Cl2' = 2.8656(4) Å) ausgebildet, sodass von einer Dimerisierung und somit einer Ausbildung einer verzerrten Kantenverknüpfung von zwei oktaedrisch umgebenen Molybdän-Zentren gesprochen werden kann. Die lange Mo-Cl-Bindung kann dadurch erklärt werden, dass vom Sauerstoff Elektronendichte des Molybdäns abgezogen und durch den Elektronenmangel ausgelöst in *trans*-Stellung zum Sauerstoff eine Bindung zu einem Chlorid des benachbarten Anions ausgebildet wird.

Dieses Dianion wurde bereits von KLINZING *et al.* bei der Reaktion von N-Chloracetonimin mit MoCl_5 und anschließender Hydrolyse sowie Dimerisierung zu $[\text{H}_2\text{N}=\text{CMe}]_2[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]$ kristallografisch beobachtet.^[292]

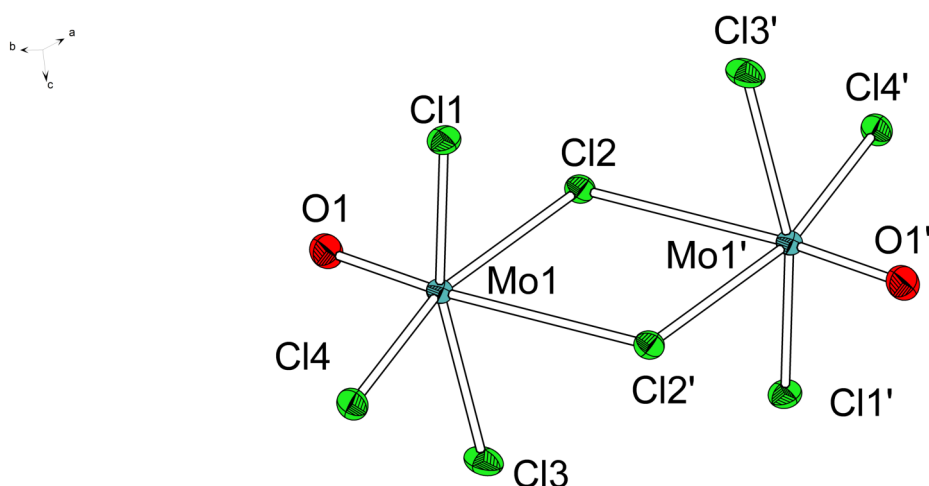


Abbildung 5.69.: Darstellung eines dimerisierten Anions von $\text{BMIM}_2[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]$ **58** im Festkörper. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sowie Kationen sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet.

Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / °: Mo1-O1: 1.654(1), Mo1-Cl1: 2.366(1), Mo1-Cl2: 2.419(1), Mo1-Cl3: 2.346(1), Mo1-Cl4: 2.357(1), Mo1-Cl2': 2.866(1), O1-Mo1-Cl3: 99.45(4), O1-Mo1-Cl4: 100.36(4), Cl1-Mo1-Cl3: 161.77(2), Cl3-Mo1-Cl4: 87.74(2), O1-Mo1-Cl1: 98.75(4), O1-Mo1-Cl2': 174.20(4), Mo1-Cl2-Mo1': 102.80(2).

In Tabelle 5.37 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $\text{BMIM}_2[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]$ **58** im Vergleich zu $[\text{H}_2\text{N}=\text{CMe}_2]_2[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]$ ^[292] dargestellt. Die Bindungslängen und -winkel weichen dabei geringfügig von den entsprechenden Ergebnissen von KLINZING *et al.* ab. So sind zwar die Bindungslängen von Mo1-O1, Mo1-Cl1, Mo1-Cl3 und Mo1-Cl4 in guter Übereinstimmung, während die Bindung Mo1-Cl2 mit 2.419(1) Å (2.384(1) Å)^[292] etwas länger und die Bindung Mo1-Cl2' mit 2.866(1) Å (3.076(1) Å)^[292] deutlich kürzer ist als die entsprechende Bindungslänge in $\text{H}_2\text{N}=\text{CMe}_2[\text{MoOCl}_4]$.

Tabelle 5.37.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Strukturen von BMIM₂[Mo₂O₂(μ-Cl)₂Cl₆] **58** im Vergleich zu [H₂N=CMe₂]₂[Mo₂O₂(μ-Cl)₂Cl₆].^[292]

	BMIM ₂ [Mo ₂ O ₂ (μ-Cl) ₂ Cl ₆] 58	[H ₂ N=CMe ₂] ₂ [Mo ₂ O ₂ (μ-Cl) ₂ Cl ₆] ^[292]
	Länge/Å	Länge /Å
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
Bindung		
Mo1=O1	1.654(1)	1.641(4)
Mo1-Cl1	2.366(1)	2.373(1)
Mo1-Cl2	2.419(1)	2.384(1)
Mo1-Cl3	2.346(1)	2.331(1)
Mo1-Cl4	2.357(1)	2.333(1)
Mo1-Cl2'	2.866(1)	3.076(1)
	Winkel/°	Winkel/°
Cl2-Mo1-Cl2'	77.21(2)	73.6
O1-Mo1-Cl3	99.45(4)	98.8(2)
O1-Mo1-Cl4	100.36(4)	103.4(2)
O1-Mo1-Cl1	98.75(4)	98.5(2)
O1-Mo1-Cl2'	174.20(4)	175.3(2)
Cl3-Mo1-Cl4	87.74(2)	89.1(1)
Cl1-Mo1-Cl3	161.77(2)	162.7(1)

Desweiteren konnte eine Kristallstrukturanalyse von BMIM₂[MoCl₆] **56** durchgeführt werden. BMIM₂[MoCl₆] **56** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P $\bar{1}$ als gelbe nadelförmige Kristalle, die aus einer THF-Lösung mit Diethylether überschichtet, erhalten wurden. In der asymmetrischen Einheit befinden sich drei BMIM-Kationen und 1.5 Moleküle des [MoCl₆]-Dianions. Ein MoCl₆-Fragment befindet sich vollständig in der Elementarzelle, ein MoCl₃-Fragment liegt derart auf der Spiegelebene, dass die gefundene Zusammensetzung von BMIM₂[MoCl₆] **56** entspricht. Die geringe Symmetrie der Raumgruppe lässt sich auf das asymmetrische Kation zurückführen. Die Bindungslängen und -winkel des BMIM-Kations in BMIM₂[MoCl₆] **56** liegen in derselben Größenordnung wie andere ionische Verbindungen mit BMIM-Kation (vgl. Abschnitt 1.3.6). Das Mo(IV)-Zentralatom ist erwartungsgemäß nahezu oktaedrisch von sechs Chloridionen umgeben. Die Bindungslängen variieren aufgrund der ungewöhnlichen Symmetrieelemente deutlich, sodass die Mo-Cl-Bindungen im kompletten MoCl₆-Fragment Bindungslängen zwischen 2.317(2) Å und 2.405(2) Å aufweisen. Die entsprechenden Bindungen des halben MoCl₃-Fragments hingegen sind mit ca. 2.45 Å etwas länger. Die Mo-Cl Bindungslängen befinden sich in einer ähnlichen Größenordnung wie in der Festkörperstruktur des literaturbekannten Tl₂[MoCl₆] mit Bindungslängen von ca. 2.36 Å.^[293]

Potentielle Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Protonen der Kationen und Chloridatomen des Kations scheinen ungerichtet und lassen keinen klaren Trend erkennen. Der kürzeste H-Cl-Kontakt besteht mit 2.766(3) Å (C9-Cl1: 3.61(2) Å) zwischen einem Proton der Methylgruppe des Kations und Cl1 des Anions.

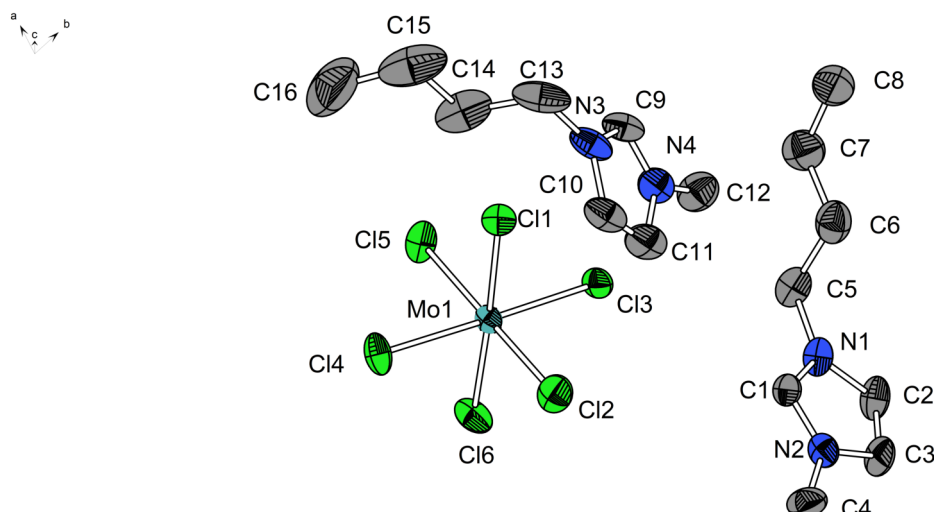


Abbildung 5.70.: Molekülstruktur von $\text{BMIM}_2[\text{MoCl}_6]$ **56** im Festkörper. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /°: Mo1-Cl1: 2.375(2), Mo1-Cl2: 2.317(2), Mo1-Cl3: 2.381(2), Mo1-Cl4: 2.400(2), Mo1-Cl5: 2.405(2), Mo1-Cl6: 2.382(2), Mo2-Cl7: 2.456(2), Mo2-Cl8: 2.451(2), Mo2-Cl9: 2.458(2), C2-N1: 1.36(1), N1-C1: 1.344(10), C1-N2: 1.32(1), N2-C3: 1.40(1), C2-C3: 1.34(1), Cl2-Mo1-Cl1: 91.44(8), Cl2-Mo1-Cl3: 90.41(7), Cl1-Mo1-Cl3: 90.61(7), Cl2-Mo1-Cl6: 91.54(9), Cl1-Mo1-Cl6: 176.94(8).

In Tabelle 5.38 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $\text{BMIM}_2[\text{MoCl}_6]$ **56** den entsprechenden Bindungslängen und -winkel der literaturbekannten Verbindung $\text{Ti}_2[\text{MoCl}_6]$ ^[293] gegenübergestellt.

$\text{BMIM}_3[\text{MoCl}_6]$ **57** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pbca$ mit acht Formeleinheiten je Elementarzelle in Form von violetten Kristallen, die aus einer mit Diethylether-überschichteten THF-Lösung erhalten wurden. Die Bindungslängen und -winkel des BMIM-Kations liegen in derselben Größenordnung wie andere ionische Verbindungen mit BMIM-Kation (vgl. Abschnitt 1.3.6). Eines der drei Kationen wurde fehlgeordnet im Verhältnis 53:47 verfeinert. Das zentrale Molybdänatom ist analog zu $\text{BMIM}_2[\text{MoCl}_6]$ **56** nahezu oktaedrisch von Chloratomen umgeben. Eine vergleichbare Festkörperstruktur konnte von HERBOWSKI *et al.* mit $(\text{dppeH}_2)_3[\text{MoCl}_6]_2$ erhalten werden.^[294]

In Tabelle 5.38 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $\text{BMIM}_2[\text{MoCl}_6]$ **56** und $\text{Ti}_2[\text{MoCl}_6]$ ^[293] sowie $\text{BMIM}_3[\text{MoCl}_6]$ **57** und $(\text{dppeH}_2)_3[\text{MoCl}_6]_2$ gegenübergestellt.^[294]

Potentielle Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Protonen der Kationen und Chloridatomen des Kations scheinen ungerichtet und lassen keinen klaren Trend erkennen. Der kürzeste H-Cl-Kontakt besteht mit 2.549(2) Å (C11-Cl4: 3.44(1) Å) zwischen einem Proton des Kations (IMH4) und Cl4 des Anions.

Der Vergleich offenbart, dass die Mo-Cl-Bindungslängen im Mo(IV)-Anion $[\text{MoCl}_6]^{2-}$ kürzer sind als im Mo(III)-Anion $[\text{MoCl}_6]^{3-}$.

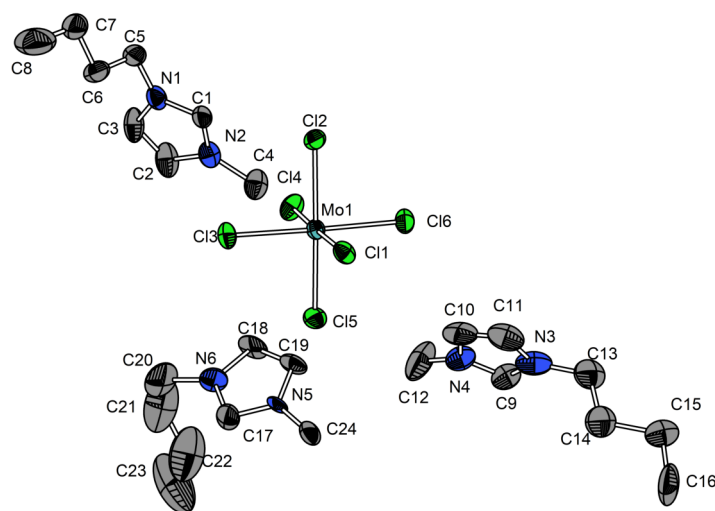


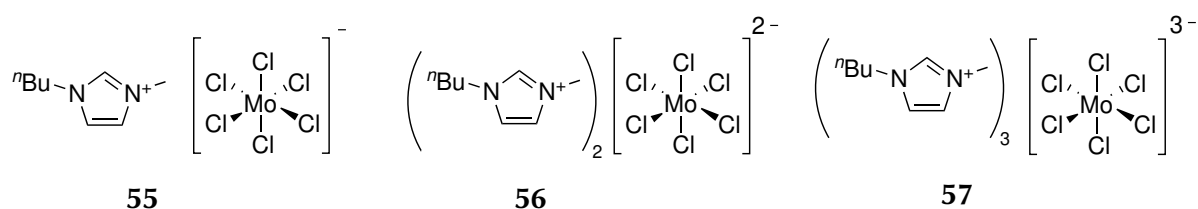
Abbildung 5.71.: Molekülstruktur von $\text{BMIM}_3[\text{MoCl}_6]$ **57** im Festkörper. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /°:
 Mo1-Cl1: 2.458(2), Mo1-Cl2: 2.464(2), Mo1-Cl3: 2.452(2), Mo1-Cl4: 2.455(2), Mo1-Cl5: 2.436(2),
 Mo1-Cl6: 2.463(2), N1-C1: 1.327(7), N1-C3: 1.368(8), N1-C5: 1.466(9), C1-N2: 1.316(8), Cl1-Mo1-Cl2:
 90.91(5), Cl1-Mo1-Cl6: 88.21(5), Cl5-Mo1-Cl1: 90.20(5), Cl3-Mo1-Cl1: 92.34(5), Cl4-Mo1-Cl1: 176.83(6).

Tabelle 5.38.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Strukturen von $\text{BMIM}_2[\text{MoCl}_6]$ **56** im Vergleich zu $\text{Ti}_2[\text{MoCl}_6]$ ^[293] und $\text{BMIM}_3[\text{MoCl}_6]$ **57** im Vergleich zu $(\text{dppeH}_2)_3[\text{MoCl}_6]_2$ ^[294]

	$\text{BMIM}_2[\text{MoCl}_6]$ 56	$\text{Ti}_2[\text{MoCl}_6]$ ^[293]	$\text{BMIM}_3[\text{MoCl}_6]$ 57	$(\text{dppeH}_2)_3[\text{MoCl}_6]_2$ ^[294]
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	Pbca	$\text{P}\bar{1}$
	Länge/Å	Länge /Å	Länge/Å	Länge /Å
Bindung				
Mo1-Cl1	2.375(2)	2.366(2)	2.458(2)	2.451(3)
Mo1-Cl2	2.317(2)	2.366(2)	2.464(2)	2.465(3)
Mo1-Cl3	2.381(2)	2.366(2)	2.452(2)	2.443(2)
Mo1-Cl4	2.400(2)	2.366(2)	2.455(2)	2.444(2)
Mo1-Cl5	2.405(2)	2.366(2)	2.436(2)	2.439(2)
Mo1-Cl6	2.382(2)	2.366(2)	2.463(2)	2.469(2)
Mo2-Cl7	2.456(2)	2.366(2)	-	-
Mo2-Cl8	2.451(2)	2.366(2)	-	-
Mo2-Cl9	2.458(2)	2.366(2)	-	-
	Winkel/°	Winkel/°	Winkel/°	Winkel/°
Cl1-Mo1-Cl2	91.44(8)	90	90.91(5)	90.5(1)
Cl1-Mo1-Cl3	90.61(7)	90	92.34(5)	92.6(1)
Cl1-Mo1-Cl4	88.93(7)	90	176.83(6)	177.7(1)
Cl1-Mo1-Cl5	88.60(7)	90	90.20(5)	90.1(1)
Cl1-Mo1-Cl6	176.94(8)	180	88.21(5)	89.3(1)
Cl7-Mo2-Cl8	89.58(6)	90	-	-
Cl7-Mo2-Cl9	90.89(6)	90	-	-

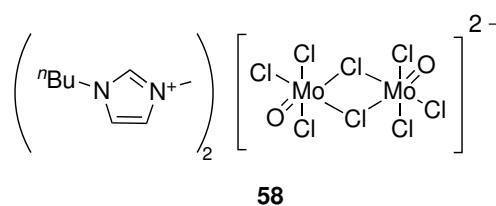
5.3.1. Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden die Synthese und Charakterisierung der Hexachloridomolybdate BMIM[MoCl₆] **55**, BMIM₂[MoCl₆] **56** und BMIM₃[MoCl₆] **57** vorgestellt. Diese wurden durch Reaktion von BMIMCl mit MoCl₅, [MoCl₄(MeCN)₂] bzw. [MoCl₃(THF)₃] in Ausbeuten über 90% und hoher Reinheit dargestellt (vgl. Schema 5.59).



Schema 5.59: Übersicht der in dieser Arbeit synthetisierten Hexachloridomolybdate.

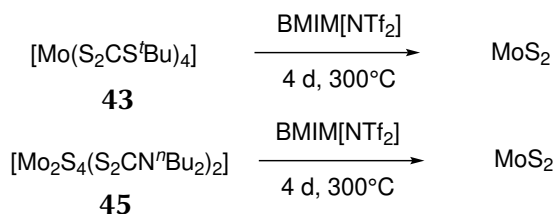
Desweiteren konnten die Molekülstrukturen im Festkörper von BMIM₂[MoCl₆] **56** und BMIM₃[MoCl₆] **57** aufgeklärt werden. BMIM[MoCl₆] **55** unterlag bei Kristallisationsversuchen einer Cl-O-Metathesereaktion, wodurch die Struktur von BMIM₂[Mo₂O₂(μ-Cl)₂Cl₆] **58** aufgeklärt werden konnte.



Schema 5.60: BMIM₂[Mo₂O₂(μ-Cl)₂Cl₆] **58**, welches durch Kristallstrukturanalyse identifiziert wurde.

5.4. Reaktionen zur Darstellung von MoS₂

5.4.1. Thermolyse von [Mo(S₂CS^tBu)₄] und [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu₂)₂] in temperaturstabilen ILs



Schema 5.61: schematische Darstellung der Thermolyse von [Mo(S₂CS^tBu)₄] **43** und [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu₂)₂] **45** in der ionischen Flüssigkeit BMIM[NTf₂].

Da bereits mittels TGA gezeigt werden konnte, dass sich [Mo(S₂CS^tBu)₄] **43** und [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu₂)₂] **45** bei Temperaturen ab 162 °C für **43** bzw. 254 °C für **45** zu MoS₂ zersetzen wurde weiterhin das Zersetzungsverhalten dieser Verbindungen in einer temperaturstabilen ionischen Flüssigkeit untersucht. BMIM[NTf₂] ist eine Raumtemperatur-IL, deren Zersetzungstemperatur mit 409 - 450 °C angegeben wird.^[182,295] Die Zersetzung von schwefelhaltigen Molybdän-Komplexen in temperaturstabilen ionischen Flüssigkeiten könnte den Vorteil bieten, dass Zersetzungs- und Temperprozess in einem Schritt durchgeführt werden könnten.

Die Komplexe [Mo(S₂CS^tBu)₄] **43** und [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu₂)₂] **45** wurden in BMIM[NTf₂] suspendiert und im geschlossenen System für vier Tage auf 300 °C erhitzt (Schema 5.61). Die Reaktionen zeigten ab 180 °C im Fall von [Mo(S₂CS^tBu)₄] **43** und ab 200 °C [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu₂)₂] **45** eine Schwarzfärbung des jeweiligen Reaktionsgemischs sowie eine leichte Gasentwicklung. Nach vollendeter Reaktionsdauer wurde das jeweilige Reaktionsgemisch mit MeCN, H₂O und THF gewaschen, um mögliche Verunreinigungen aus den erhaltenen schwarzen Rückstände herauszulösen. Die Feststoffe wurden im Anschluss im Feinvakuum getrocknet.

Die elementaranalytischen Untersuchungen (Tabelle 5.39) zeigen starke Verunreinigungen der erhaltenen schwarzen Rückstände, was wahrscheinlich auf eine Zersetzung der ionischen Flüssigkeit zurück zu führen ist.

Tabelle 5.39.: Vergleich der Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen der schwarzen Feststoffe aus der thermischen Zersetzung von [Mo(S₂CS^tBu)₄] **43** und [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu₂)₂] **45** in BMIM[NTf₂] bei 300 °C nach vier Tagen mit den berechneten Werten für MoS₂.

Rückstand von	gefundene (berechnete) Gehalte / %			
	C	H	N	S
[Mo(S ₂ CS ^t Bu) ₄] 43	31.36 (0.00)	2.59 (0.00)	6.79 (0.00)	20.83 (40.05)
[Mo ₂ S ₄ (S ₂ CN ⁿ Bu ₂) ₂] 45	16.21 (0.00)	1.51 (0.00)	2.35 (0.00)	32.40 (40.05)

Desweiteren wurden von den Feststoffen Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen. Diese zeigen jedoch keine Reflexe, was auf das Fehlen von mikrokristallinen Bestandteilen zurück zu führen ist (vgl. Abbildung 5.72).

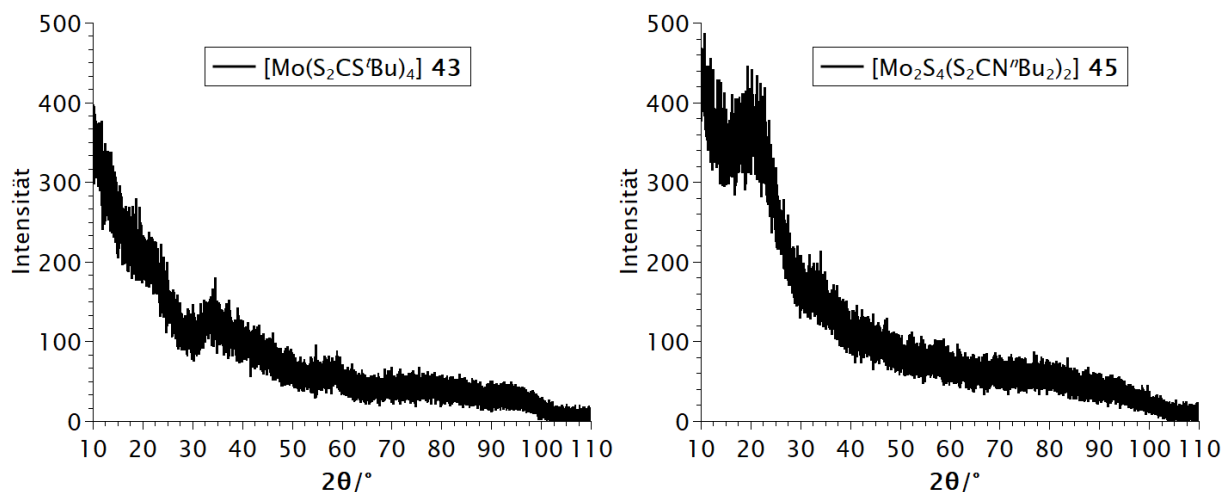
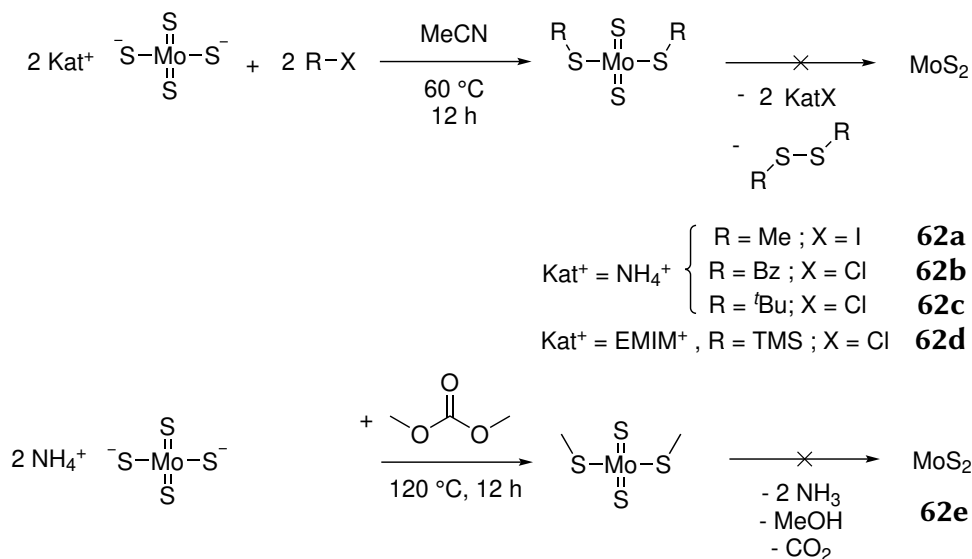


Abbildung 5.72.: Röntgenpulverdiffraktogramme der in BMIM[NTf₂] zersetzten Komplexe [Mo(S₂CS^tBu)₄] **43** (links) und [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu)₂] **45** (rechts) .

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Zersetzung der schwefelhaltigen Molybdän-Komplexen **43** und **45** in sehr temperaturstabilen ionischen Flüssigkeiten wie BMIM[NTf₂] nicht zielführend durchgeführt werden können. BMIM[NTf₂] weist vermutlich eine zu geringe Langzeitstabilität bei so hohen Temperaturen auf, sodass unlösliche Zersetzungsprodukte nicht durch gängige Lösungsmittel wie MeCN, THF oder Wasser ausgewaschen werden können.

5.4.2. Reaktionen von Tetrathiomolybdaten mit Elektrophilen

Die Reaktion von Tetrathiomolybdaten mit Elektrophilen könnte gemäß Schema 5.62 zu der Bildung von MoS₂ führen. Dabei sollten Elektrophile wie ^tBuCl zwei der terminalen Sulfidoliganden des Tetrathiomolybdates angreifen und Thiolatliganden bilden. In einem weiteren Schritt könnten diese unter reduktiver Eliminierung abgespalten werden, sodass sich ausgehend von Tetrathiomolybdat unter Reduktion MoS₂ bildet.



Schema 5.62: Versuchte Darstellung von MoS₂ durch Reaktion von Tetrathiomolybdaten mit verschiedenen Elektrophilen.

Die Tetrathiomolybdate wurden in Acetonitril gelöst und das entsprechende Elektrophil bei Raumtemperatur unter Rühren zugegeben. Die entsprechenden Reaktionsgemische färbten sich von anfänglich dunkelrot zu dunkelbraun, bis sich ein schwarzer Feststoff bildete. Dieser wurde nach einer Reaktionsdauer von je zwölf Stunden isoliert, mit MeCN gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Die erhaltenen schwarzen Feststoffe wurden elementaranalytisch charakterisiert. Dabei zeigte sich, dass diese stark mit organischen Bestandteilen verunreinigt waren. Die Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen sind in Tabelle 5.40 zusammengefasst.

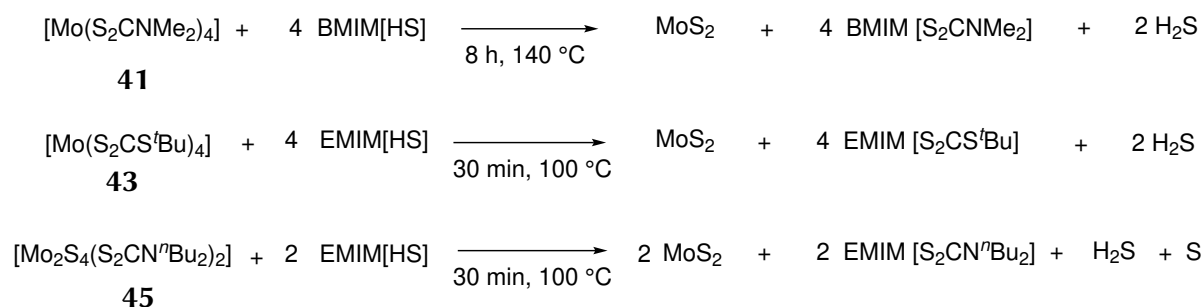
Tabelle 5.40.: Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen der gewaschenen und im Feinvakuum getrockneten Feststoffe im Vergleich zu den berechneten Werte für MoS₂.

Verbindung	gefundene (berechnete) Gehalte / %			
	C	H	N	S
62a (MoS ₂)	3.07 (0.00)	1.35 (0.00)	1.88 (0.00)	40.27 (40.05)
62b (MoS ₂)	16.24 (0.00)	1.83 (0.00)	0.50 (0.00)	36.99 (40.05)
62c (MoS ₂)	1.63 (0.00)	1.12 (0.00)	2.57 (0.00)	55.06 (40.05)
62d (MoS ₂)	11.93 (0.00)	2.00 (0.00)	4.56 (0.00)	36.52 (40.05)
62e (MoS ₂)	1.11 (0.00)	2.00 (0.00)	6.23 (0.00)	50.50 (40.05)

Dabei verursachen besonders die Elektrophile mit sterisch anspruchsvollen organischen Rest wie Benzylchlorid eine signifikante Menge an Kohlenstoffverunreinigungen. Dies könnte damit erklärt werden, dass die Bildung von Disulfiden nicht wie gewünscht selektiv stattfindet. Diese Strategie wurde nicht weiter verfolgt.

5.4.3. Reaktionen von Mo-Komplexen mit Hydrogensulfid ILs

Die folgenden Reaktionen der Komplexe $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_4]$ **41**, $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** und $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **45** mit Hydrogensulfid-ILs, wie EMIM[HS] bzw. BMIM[HS] gemäß Schema 5.63 MoS_2 wurden untersucht.



Schema 5.63: Versuchte Darstellung von MoS_2 durch Reaktionen ausgehend von den Präkursoren **41**, **43** und **45** mit den Hydrogensulfid ILs EMIM[HS] und BMIM[HS].

Dazu wurde jeweils eine geringe Menge (2 - 3 mmol) des entsprechenden Komplexes zusammen mit der Hydrogensulfid-IL gemäß Schema 5.63 aufgeschmolzen. Dabei wurde jeweils eine Gasentwicklung beobachtet, sobald die entsprechende Hydrogensulfid-IL schmolz (Schmelztemperaturen: BMIM[HS] = 75 °C, EMIM[HS] = 85 °C). Nach der angegebenen Reaktionsdauer wurde das wiederum erstarrte Reaktionsgemisch ausgiebig mit MeCN gewaschen, um alle löslichen Bestandteile inklusive nicht reagierter ionischer Flüssigkeit zu entfernen. Die schwarzen Feststoffe konnten nicht vollständig von organischen Nebenprodukten separiert werden und wurden verworfen.

Im Fall der Reaktionen von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** und $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **45** mit EMIM[HS] konnte eine rotbraune Verbindung mit Acetonitril ausgewaschen werden. Aus der Waschlösung konnten rotbraune Einkristalle erhalten werden, welche sich mittels Kristallstrukturanalyse als $\text{EMIM}_2[\text{MoS}_4]$ **50** identifizieren ließ. $\text{EMIM}_2[\text{MoS}_4]$ **50** kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $I4_1/a$. Die Auswertung ist identisch mit den für $\text{EMIM}_2[\text{MoS}_4]$ von FINGER erzielten Ergebnissen und wird daher nicht weiter diskutiert.^[217]

Da im Reaktionsgemisch lediglich die jeweiligen Komplexe als Molybdän (IV)-Quelle vorliegen, muss in der Reaktion Tetrathiomolybdat entweder durch Disproportionierung oder Anwesenheit eines anderen Oxidationsmittels gebildet worden sein.

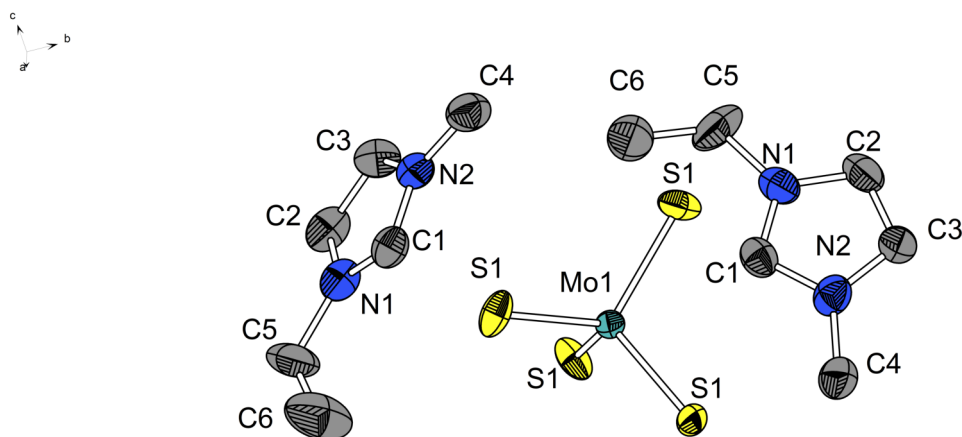
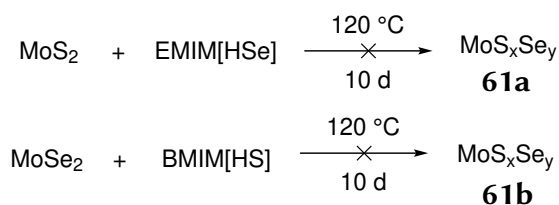


Abbildung 5.73.: Molekülstruktur von EMIM₂[MoS₄] **50** im Festkörper. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /°: Mo1-S1: 2.183(1), C1-N1: 1.293(6), C1-N2: 1.361(6), N1-C2: 1.345(7), S1-Mo1-S1: 108.38(4).

5.4.4. Reaktionen von Chalkogenolat-ILs mit elementarem Molybdän, MoS₂ und MoSe₂



Schema 5.64: Versuchte Darstellung gemischter Molybdänchalkogenide durch Reaktion von MoS₂ mit BMIM[HSe] sowie MoSe₂ mit BMIM[HS].

Es wurde die partielle Substitution der Chalkogenidionen in MoS₂ und MoSe₂ durch Reaktion mit BMIM[HSe] bzw. BMIM[HS] untersucht (vgl. Schema 5.64). Dazu wurde versucht, das entsprechende Molybdänchalkogenide in der IL mit dem jeweils anderen Hydrogenchalkogenid, bei 120°C für mehrere Tage zur Reaktion zu bringen. Nach der Reaktionsdauer wurden das jeweilige Reaktionsgemisch mit Acetonitril gewaschen und der erhaltene schwarze Feststoff im Feinvakuum getrocknet. Im Fall der Reaktion von MoS₂ mit BMIM[HSe] konnte bei ESI-massenspektrometrischen Untersuchungen der Waschlösung ein Signalsatz bei $\frac{m}{z} = 190.0006$ beobachtet werden, welcher 1-Ethyl-3-methylimidazol-2-selenon ($\frac{m}{z} = 190.0004$, C₆H₁₀N₂Se₁) zugeordnet werden konnte. Dies weist auf den thermischen Zerfall der ionischen Flüssigkeit hin, welcher bereits von FINGER untersucht wurde.^[18,217]

Die Molybdänchalkogenide wurden elementaranalytisch und mittels TOF-SIMS-Massenspektrometrie von HEIN (Arbeitskreis WEITZEL) auf Molybdän, Schwefel und Selen untersucht. Dabei konnte auf Basis der elementaranalytischen Untersuchungen kein Umsatz unter diesen ionothermalen Bedingungen beobachtet werden. Die Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchung wurden in Tabelle 5.41 zusammengefasst.

Tabelle 5.41.: Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen der gewaschenen und im Feinvakuum getrockneten Rohprodukte im Vergleich mit den berechneten Werte für MoS_2 bzw. MoSe_2 .

Verbindung	gefundene (berechnete) Anteile / %			
	C	H	N	S
61a	1.50 (0.00)	0.03 (0.00)	0.28 (0.00)	39.02 (40.05)
61b	0.37 (0.00)	0.08 (0.00)	0.08 (0.00)	0.26 (0.00)

Dieses Ergebnis wird weiterhin durch die Ergebnisse mittels TOF-SIMS-Messungen unterstützt, bei denen in der Probe von MoS_2 keinerlei Spuren von Selen und in der Probe von MoSe_2 kein Schwefel nachgewiesen werden konnte. Desweiteren zeigen angefertigte Röntgenpulverdiffraktogramme, dass die Edukte weiterhin phasenrein vorliegen (vgl. Abbildung 5.74). Die unterschiedlichen Intensitäten der gemessenen Reflexen im Fall von MoSe_2 beruhen wahrscheinlich auf unterschiedlichen Messmethoden und haben keinen Einfluss auf die Qualität der Bestimmung, da die Zuordnung auf der Lage der Reflexe beruht.

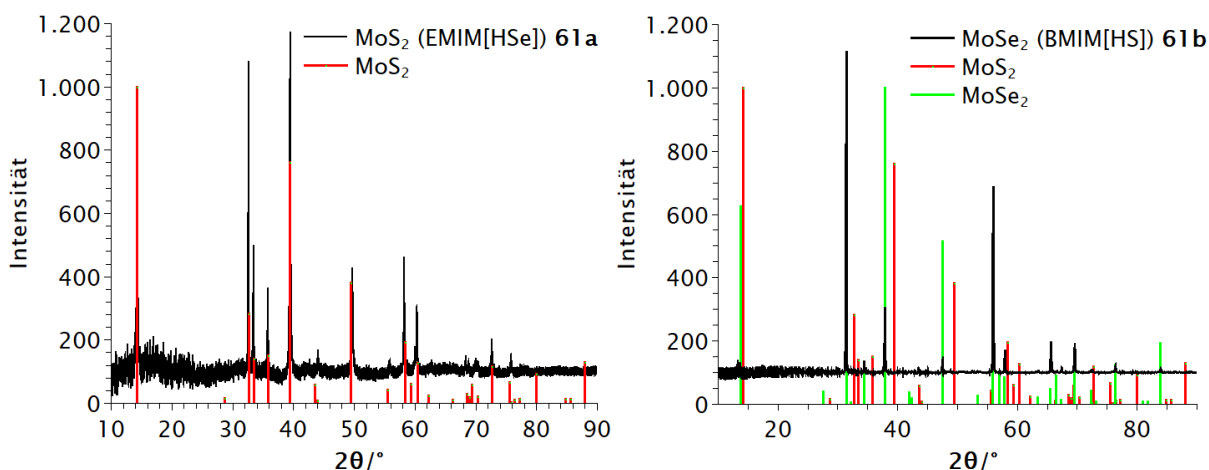
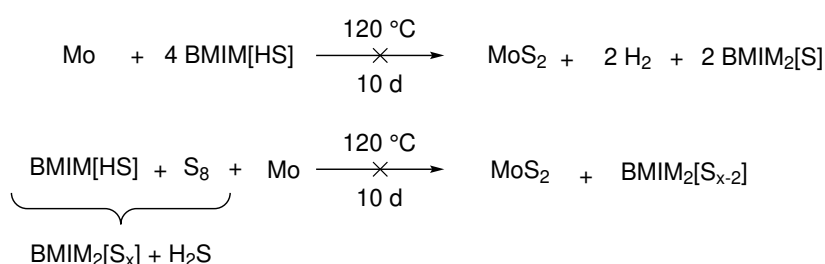


Abbildung 5.74.: Röntgenpulverdiffraktogramme der gewaschenen und getrockneten Feststoffe nach der Reaktion im entsprechenden Hydrogenchalkogenolat im Vergleich zu den Reflexen der literaturbekannten Festkörper von MoS_2 bzw. MoSe_2 .^[250,296] Links: MoS_2 nach Behandlung in EMIM[HSe]. Rechts: MoSe_2 nach Behandlung in BMIM[HS].

Die Reaktionsbedingungen wurden bereits an den oberen Grenzen der thermischen Stabilität der Hydrogenchalkogenolat-ILs gewählt, sodass eine weitere Erhöhung zur thermischen Zersetzung dieser führen würde.^[18,217] Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass unter den gegebenen ionothermalen Bedingungen kein Austausch von Sulfid mit Selenid und umgekehrt möglich ist.

Desweiteren wurde die Reaktion von metallischem Molybdän mit Schwefel bzw. Sulfid bei vergleichsweise geringen Temperaturen um 120 °C in einer Hydrogenchalkogenolat-IL untersucht. Das Molybdänblech wurde zuvor mit den Körnungen 6 µm, 1 µm und 0.1 µm poliert, um eine glatte Oberfläche herzustellen. Anschließend wurde das Metallstück in die geschmolzene, ionische Flüssigkeit eingetaucht und für eine Reaktionsdauer von zehn Tagen in der IL belassen. Nach dieser Reaktionsdauer konnte keine Veränderung der Metalloberfläche beobachtet werden. Die Anwesenheit von oxidischen Molybdänspezies wie MoO₂ oder MoO₃ ist durch die Politur des Metallstücks unwahrscheinlich.



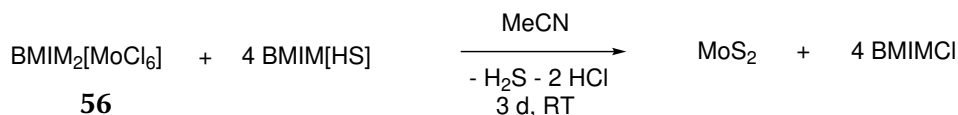
Schema 5.65: Versuch der Oberflächensynthese von MoS₂ auf metallischem Molybdän in einer Hydrogensulfid-IL bzw. Polysulfid-IL.

In einem weiteren Versuch wurde diese Reaktion in einer Polysulfid-IL wiederholt. Zur Darstellung der Polysulfid-IL wurde die Hydrogensulfid-IL mit elementarem Schwefel umgesetzt (vgl. Schema 5.65). Diese Vorgehensweise sollte die notwendige Redoxreaktion der Reduktion elementaren Schwefels zu Sulfid bzw. der Oxidation des elementaren Molybdäns in die Oxidationsstufe +IV ermöglichen.

Das Metallstück wurde für 72 h bei 100 °C in der Polysulfid-IL belassen. Nach beendeter Reaktion wurde das elementare Molybdän vorsichtig mit MeCN abgespült. Es konnten keine Veränderungen der Metalloberfläche beobachtet werden. Die wahrscheinlichste Erklärung für die nicht eingesetzte Reaktion ist, dass die Reaktionstemperatur für die Bildung von MoS₂ zu gering ist. Diese kann jedoch aufgrund der thermischen Stabilität der Chalkogenolat-IL nicht erhöht werden.

5.4.5. Reaktion von BMIM₂[MoCl₆] **56** mit BMIM[HS]

In diesem Abschnitt wird die Reaktion der in Abschnitt 5.3 beschriebenen Verbindung BMIM₂[MoCl₆] **56** mit vier Äquivalenten BMIM[HS] vorgestellt. Ziel hierbei war wiederum die Darstellung von MoS₂. In Schema 5.66 ist die entsprechende Reaktion dargestellt.



Schema 5.66: Synthese von MoS₂ aus BMIM₂[MoCl₆] **56** mit BMIM[HS] .

Es wurde BMIM₂[MoCl₆] **56** in MeCN vorgelegt, zunächst mit MeCN und anschließend mit BMIM[HS] in MeCN überschichtet. In Abbildung 5.75 ist die Reaktion vor und nach der Zugabe der BMIM[HS]-Lösung gezeigt. Durch diese Reaktionsführung sollte die Umsetzung ausschließlich in der Grenzphase stattfinden, in der BMIM₂[MoCl₆] **56** und BMIM[HS] aufeinandertreffen. Es konnte eine optische Grenzfläche durch die unterschiedliche Farbigkeit der Reaktanden beobachtet werden (vgl. Abbildung 5.75).

Nach einer Reaktionsdauer von acht Stunden bei Raumtemperatur konnte eine komplette Durchmischung sowie ein Farbwechsel von gelb nach rot mit schwarzem Niederschlag geändert. Das Reaktionsgemisch wurde zentrifugiert und der isolierte Rückstand mit Acetonitril gewaschen. Nach Trocknen im Feinvakuum wurde ein schwarzer Feststoff erhalten.

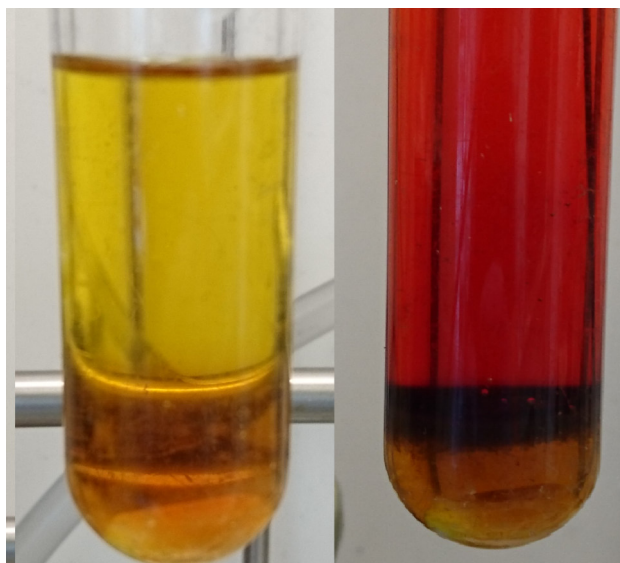


Abbildung 5.75.: Reaktion von BMIM₂[MoCl₆] **56** vor (links) und nach der Zugabe der Hydrosulfid IL BMIM[HS] (rechts).

Die elementaranalytische Untersuchung (Tabelle 5.42) des schwarzen Feststoffs zeigten starke organische Verunreinigungen, welche wahrscheinlich durch das partielle Ausfällen von organischen Verbindungen mit BMIM-Kation herrühren. Bei der geplanten Reaktion gemäß Schema 5.66 sollten alle Nebenprodukte flüchtig oder durch Auswaschen mit MeCN entfernt werden. Eine Möglichkeit ist, dass sich bei der Bildung von MoS₂ BMIM-Kationen an der Grenzfläche anlagern, um die negative Ladung von endständigen Sulfid-Gruppen auszugleichen. Diese Überlegung basiert auf grenzflächenaktiven Verbindungen wie NMe₄[OH] bei der Darstellung von Ferrofluiden.^[297]

Tabelle 5.42.: Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen des gewaschenen und im Feinvakuum getrockneten Feststoffs im Vergleich mit den berechneten Werte für MoS₂ bzw. einer Zusammensetzung aus zwei BMIM-Kationen und einem Mo₅S₁₄-Cluster.

Verbindung	gefundene (berechnete) Anteile / %			
	C	H	N	S
Feststoff (MoS ₂)	16.69 (0.00)	2.75 (0.00)	4.66 (0.00)	35.40 (40.05)

5.4.6. Zusammenfassung

In Abschnitt 5.4 wurden Versuche zur Niedertemperatursynthese von Molybdändichalkogeniden, insbesondere MoS₂, vorgestellt.

Die in Abschnitt 5 vorgestellten potentiellen MoS₂-Präkursoren [Mo(S₂CS^tBu)₄] **43** und [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu)₂] **45** wurden in der temperaturstabilen ionischen Flüssigkeit BMIM[Ntf₂] bei 300 °C zersetzt. Jedoch zeigten die gewaschenen und getrockneten schwarzen Feststoffe signifikante organische Verunreinigungen, was auf eine Koordination der 1-Butyl-3-methylimidazolium-Kationen an die entstandenen Molybdänsulfidpartikel oder eine teilweise Zersetzung der IL hindeutet.

Weiterhin wurden Reaktionen von Tetrathiomolybdaten mit verschiedenen Elektrophilen untersucht. Dabei sollten diese unter reduktiver Eliminierung zu MoS₂ reagieren. Elementaranalytische Untersuchungen der gewaschenen und getrockneten schwarzen Feststoffe weisen jedoch wiederum signifikante organische Verunreinigungen auf, die abhängig von dem Kohlenstoffanteil der Elektrophile sind. Dies legt nahe, dass eine Bildung von reinem MoS₂ nicht über einen elektrophilen Angriff und eine reduktive Eliminierung an Tetrathiomolybdaten möglich ist.

Bei Umsetzungen von [Mo(S₂CNMe₂)₄] **41**, [Mo(S₂CS^tBu)₄] **43** und [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu)₂] **45** mit EMIM[HS] bzw. BMIM[HS] sollte MoS₂ gebildet werden. In einer Nebenreaktion wurden jedoch Tetrathiomolybdate wie EMIM₂[MoS₄] **50**, welches kristallographisch identifiziert werden konnte, gebildet. Eine vollständige Trennung der Tetrathiomolybdate von MoS₂ gelang nicht.

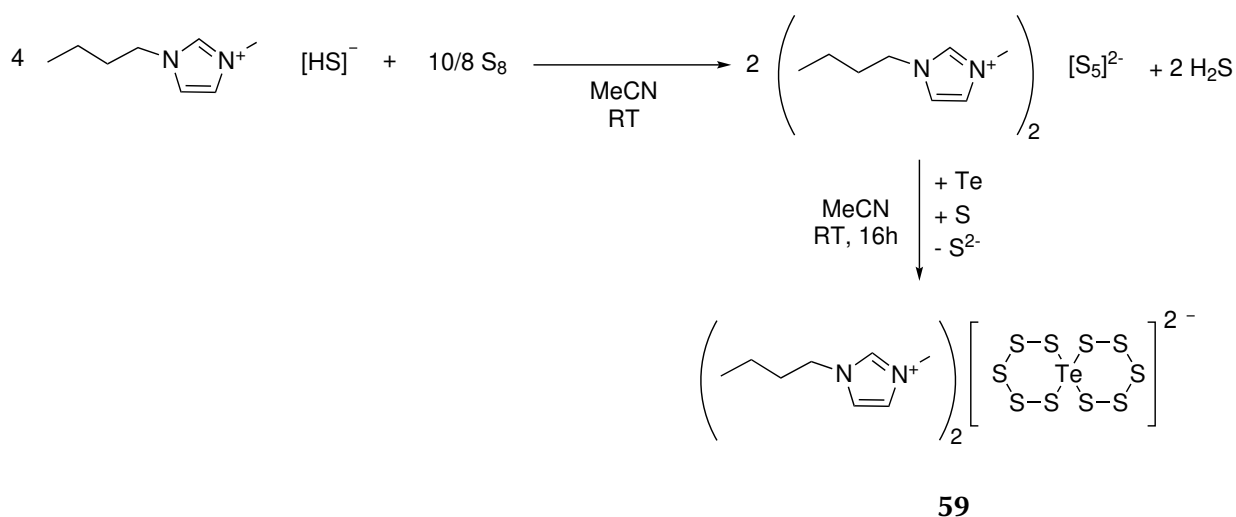
In weiteren Versuchen wurde MoS₂ mit EMIM[HSe] und MoSe₂ mit BMIM[HS] unter ionothermalen Bedingungen umgesetzt, um gemischte Molybdändichalkogenide MoS_xSe_y zu erhalten. Die isolierten Festkörper zeigten jedoch weder im Röntgenpulverdiffraktogramm eine Veränderung, noch konnten nach der Reaktion Spuren von Selen in dem MoS₂ bzw. Schwefel in MoSe₂ mittels TOF-SIMS Messungen nachgewiesen werden. In weiteren Versuchen zur Darstellung von MoS₂ wurde BMIM₂[MoCl₆] **56** mit vier Äquivalenten BMIM[HS] in einer diffusionskontrollierten Reaktion umgesetzt. Das schwarze isolierte Feststoff war wie in den vorangegangenen Experimenten verunreinigt mit organischen Bestandteilen, die nicht ausgewaschen werden konnten.

Aus diesen Experimenten geht hervor, dass Reaktionen zur Bildung von MoS₂ bei niedrigen Temperaturen (Raumtemperatur bis 300°C) zu Produkten führt, an deren Oberfläche oder in Substanz organische Verunreinigungen anhaften. Daher sind für die Darstellung von reinem MoS₂ Darstellungsmethoden bei hohen Temperaturen vorzuziehen.

5.5. 1-Butyl-4-methylimidazolium-bis(pentasulfido)tellurat

Anfang der 1990er Jahre wurden von ZAGLER *et al.* und HUANG *et al.* anionische Spiroverbindungen entdeckt, die ausschließlich aus Chalkogenen bestehen, wie beispielsweise $[\text{Se}(\text{Se}_5)_2]^{2-}$, $[\text{Te}(\text{S}_5)_2]^{2-}$ und $[\text{Te}(\text{Se}_5)]^{2-}$.^[298,299] In diesen Arbeiten wurde das $[\text{Te}(\text{S}_5)_2]^{2-}$ -Dianion ausgehend von $\text{Na}_2[\text{Te}_4]$ und $\text{K}_2[\text{S}_5]$ synthetisiert, während die Darstellung bei der Synthese von $[\text{Te}(\text{Se}_5)_2]^{2-}$ ausgehend von elementarem Tellur und K_2Se_5 erfolgte.^[298,299]

Im Folgenden wird durch die Umsetzung von Chalkogenolat-ILs mit elementarem Schwefel und Tellur eine Eintopfsynthese zur Darstellung des $[\text{Te}(\text{S}_5)_2]^{2-}$ -Dianions vorgestellt (vgl. Schema 5.67). Dabei wird durch Reaktion von $\text{BMIM}[\text{HS}]$ mit elementarem Schwefel ein Polysulfid erhalten. Durch eine Redoxreaktion mit elementarem Tellur wird dieses zu $\text{Te}(+\text{II})$ oxidiert, während ein Schwefelatom zu Sulfid reduziert wird. Verbleibende Polysulfide koordinieren nun derart, dass sich das Dianion $[\text{Te}(\text{S}_5)_2]^{2-}$ bildet. Durch gezielte Kristallisation konnte die Verbindung $\text{BMIM}_2[\text{Te}(\text{S}_5)_2]$ **59** in 66% Ausbeute erhalten werden.



Schema 5.67: Reaktion von $\text{BMIM}[\text{HS}]$ mit elementarem Schwefel zur Darstellung von $\text{BMIM}_2[\text{Te}(\text{S}_5)_2]$ **59**.

Die Verbindung $\text{BMIM}_2[\text{Te}(\text{S}_5)_2]$ **59** wurde mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse, IR-Spektroskopie, hochauflösender APCI-Massenspektrometrie sowie auf dessen thermogravimetrische Eigenschaften untersucht. Weiterhin wurden dunkelrote Einkristalle erhalten, die zur Strukturanalyse genutzt wurden.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten lieferten naturgemäß lediglich Singale für das BMIM -Kation, welche in analoger Größenordnung wie andere ionische Verbindungen mit BMIM -Kation liegen (vgl. Abschnitt 1). Mittels hochauflösender APCI-Massenspektrometrie konnte ein Signal bei $\frac{m}{z} = 139.1230$ der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2$ ($\frac{m}{z} = 139.1230$) zugeordnet werden, welche dem 1-Butyl-3-methylimidazolium-Kation entspricht.

Die elementaranalytischen Daten stimmen sehr gut mit den berechneten Werten der entsprechenden Zusammensetzung überein (vgl. Tabelle 5.43).

Tabelle 5.43.: Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchung von BMIM₂[Te(S₅)₂] **59** im Vergleich mit den berechneten Werte der entsprechenden Zusammensetzung.

Verbindung	gefundene (berechnete) Gehalte / %			
	C	H	N	S
BMIM ₂ [Te(S ₅) ₂] 59	26.83 (26.45)	4.18 (4.16)	7.90 (7.71)	44.62 (44.12)

BMIM₂[Te(S₅)₂] **59** wurde thermogravimetrisch (25 - 700 °C; 10 $\frac{K}{min}$) untersucht (vgl. Abbildung 5.76). Dabei zersetzt sich BMIM₂[Te(S₅)₂] **59** in zwei Stufen mit einem 3%-Abbau von 163 °C. In der ersten Stufe werden bis 270 °C mit einer maximalen Abbaugeschwindigkeit bei 228 °C 56% der Gesamtmasse abgebaut.

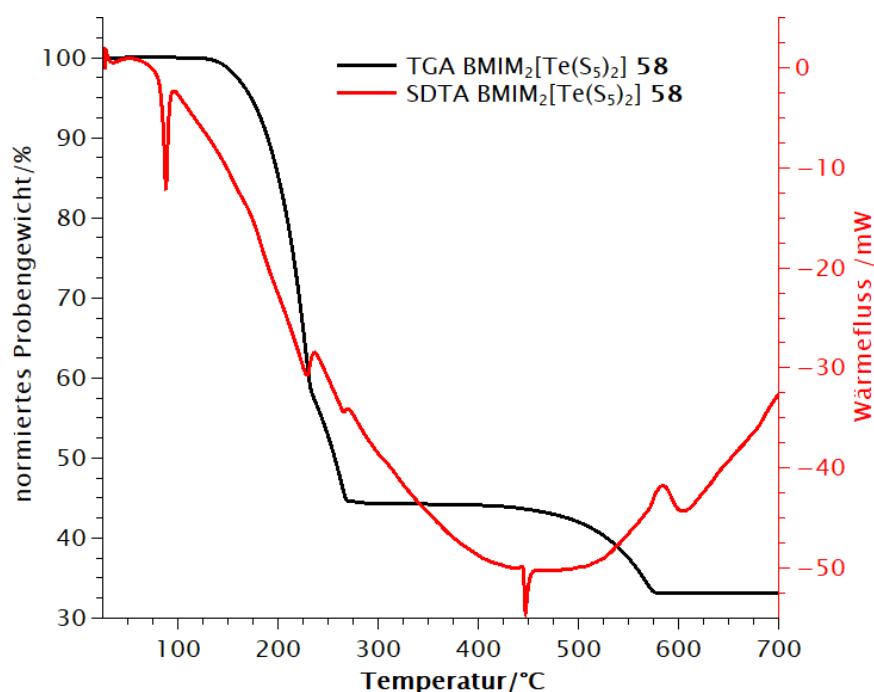
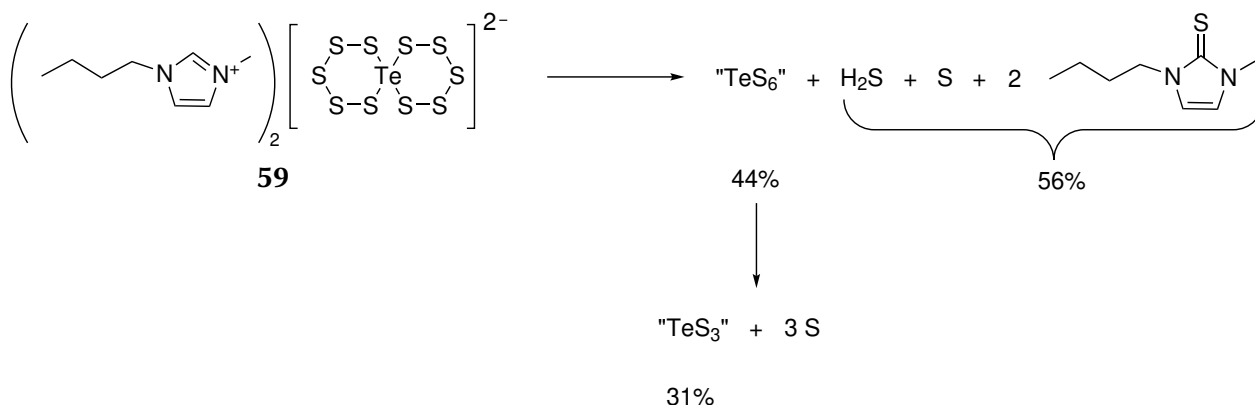


Abbildung 5.76.: TGA- (schwarz) und SDTA (rot)-Kurve von BMIM₂[Te(S₅)₂] **59**.

Zwischen 270 °C und 470 °C lässt sich ein Plateau beobachten. In der zweiten Stufe der Zersetzung werden zwischen 470 °C und 580 °C weitere 11% der Masse abgebaut, sodass bei der Endtemperatur von 700 °C insgesamt 67% der Gesamtmasse in Form von flüchtigen Bestandteilen abgebaut werden. Der Rückstand von 33% wurde nicht weiter untersucht. Es ist wahrscheinlich, dass sich die organischen Bestandteile zuerst zersetzen. Dabei ist eine Bildung von 1-Butyl-3-methyl-imidazol-2-thion vorstellbar, analog des Nachweises von FINGER bei der Zersetzung von BMIM[HS].^[18] Dabei kommt es zu einer Oxidation des Kohlenstoffatoms in Position 2 des Imidazolrings, wohingegen Schwefel reduziert wird. Der Bildung von zwei Äquivalenten 1-Butyl-3-methyl-imidazol-2-thion, einem Äquivalent H₂S und einem Schwefelatom resultierende theoretische Massenabbau beträgt 56% der ursprünglichen Masse und ist damit identisch mit dem beobachteten Massenabbau.

Der verbleibende Rest hätte die Zusammensetzung TeS_6 .

Im zweiten Schritt sollte Schwefel durch Sublimation entweichen, sodass bei einem Abbau von formal drei weiteren Schwefelatomen ein Rückstand von 31% erreicht wäre. Dieser Rückstand würde der Zusammensetzung „ TeS_3 “ entsprechen. Dieser Vorschlag eines Zersetzungsmechanismus von $\text{BMIM}_2[\text{Te}(\text{S}_5)_2]$ **59** wäre in guter Übereinstimmung mit der beobachteten Massenabnahme (Schema 5.68).



Schema 5.68: Hypothese eines Zersetzungswegs von $\text{BMIM}_2[\text{Te}(\text{S}_5)_2]$ **59**.

Es konnten Einkristalle der Verbindung $\text{BMIM}_2[\text{Te}(\text{S}_5)_2]$ **59** aus MeCN erhalten werden.

$\text{BMIM}_2[\text{Te}(\text{S}_5)_2]$ **59** kristallisiert in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein halbes Dianion und ein Kation. Auf dem Telluratatom befindet sich das Inversionszentrum, wodurch sich das $[\text{Te}(\text{S}_5)_2]$ -Dianion vervollständigt und das zweite BMIM-Kation resultiert. Das Tellurzentralatom ist quadratisch planar von vier Schwefeleinheiten umgeben, in Vereinbarung mit dem VSEPR-Modell für Te^{2+} . Analog der Struktur von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Te}(\text{S}_5)_2]$ sind die Te-S-Bindungen länger als die Summe der Kovalenzradien, was auf einen starken ionischen Charakter der Bindung zurückzuführen ist.^[299]

In Tabelle 5.44 werden ausgewählte Bindungslängen und -winkel des $[\text{Te}(\text{S}_5)_2]^{2-}$ -Dianions von $\text{BMIM}_2[\text{Te}(\text{S}_5)_2]$ **59** mit dem literaturbekannten $(\text{PPh}_4)_2[\text{Te}(\text{S}_5)_2]$ verglichen.^[299] Dabei zeigt sich, dass **59** in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ und $(\text{PPh}_4)_2[\text{Te}(\text{S}_5)_2]$ in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ ^[299] kristallisiert, was auf das vergleichsweise unsymmetrische Kation BMIM anstelle von PPh_4 zurückgeführt werden kann. Die Bindungslängen und -winkel des Dianions sind nahezu identisch.

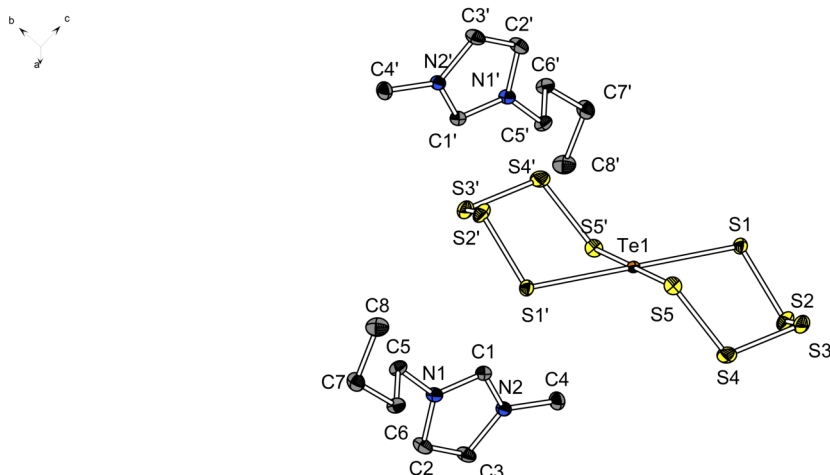


Abbildung 5.77.: Molekülstruktur von $\text{BMIM}_2[\text{Te}(\text{S}_5)_2]$ **59** im Festkörper. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /°: Te1-S1 : 2.697(1), Te1-S5 : 2.688(1), S1-S2 : 2.057(1), S2-S3 : 2.058(1), S3-S4 : 2.057(1), S4-S5 : 2.047(1), C1-N2 : 1.330(2), N1-C2 : 1.381(2), N1-C5 : 1.472(2), N2-C3 : 1.378(2), N2-C4 : 1.462(2), C1-N1 : 1.331(2), S1-Te1-S5 : 92.19(1), S1-Te1-S5' : 87.81(1).

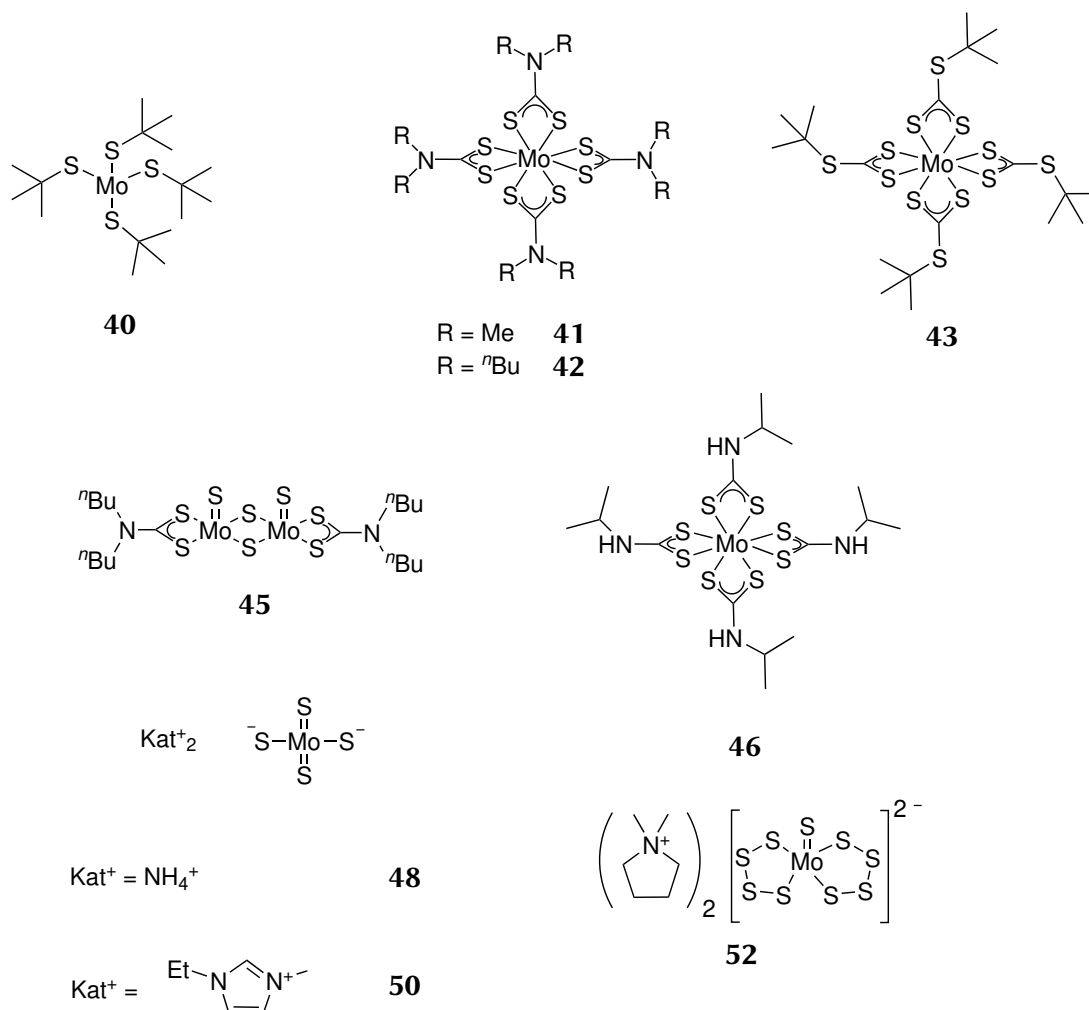
Tabelle 5.44.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Molekülstrukturen von $\text{BMIM}_2[\text{Te}(\text{S}_5)_2]$ **59** und dem literaturbekannten Verbindung $(\text{PPh}_4)_2[\text{Te}(\text{S}_5)_2]$ ^[299] im Vergleich.

	$\text{BMIM}_2[\text{Te}(\text{S}_5)_2]$ 59	$(\text{PPh}_4)_2[\text{Te}(\text{S}_5)_2]$ ^[299]
	Länge/Å	Länge /Å
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}2_1/\text{n}$
Bindung		
Te-S1	2.697(1)	2.699(2)
Te-S5	2.688(1)	2.752(2)
S1-S2	2.057(1)	2.079(2)
S2-S3	2.058(1)	2.084(3)
S3-S4	2.057(1)	2.067(3)
S4-S5	2.047(1)	2.069(3)
	Winkel/°	Winkel/°
S1-Te1-S5	92.19(1)	93.27(6)
S1-Te1-S5'	87.81(1)	86.73(6)

6. Beschichtungsexperimente zur Abscheidung von MoS₂

6.1. Einführung

Im Rahmen einer Kooperation mit EVONIK INDUSTRIES AG sollte ein lösungsbasiertes Verfahren zur Darstellung von MoS₂-Dünnschichten entwickelt werden. In diesem Kapitel werden die in Kapitel 5 vorgestellten Verbindungen auf ihr Potential zur Darstellung von dünnen MoS₂-Schichten auf einem Si-Wafer mit 230 nm thermischem SiO₂ untersucht.



Schema 6.69: Übersicht der in Beschichtungsexperimenten untersuchten Verbindungen.

Für die Ausbildung von qualitativ hochwertigen MoS₂-Schichten sind verschiedene Aspekte wichtig:

- Geeigneter MoS₂-Präkursor, durch C-, N- und S-Anteile mit definiertem thermischem Zerfall zu MoS₂ ohne Bildung von Verunreinigungen
- Vorbehandlung des SiO₂/Si-Wafers mittels UV als letzter Reinigungsschritt und zur Aktivierung der Oberfläche für eine homogene Benetzung

- Ausbildung gleichmäßiger, nicht kristalliner Filme des MoS₂-Präkursors auf der SiO₂/Si-Oberfläche vor und nach dem thermischen Annealing
- Qualitative Untersuchung mittels *Raman*-Spektroskopie zur Identifizierung der charakteristischen MoS₂-Signale bei ca. 383 (E_{2g}¹) und 407 cm⁻¹ (A_{1g})^[300]

Um aus potentiellen Präkursoren dünne Schichten von MoS₂ zu erhalten, wurden diese in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und mit Hilfe eines *Spincoating*-Prozesses auf einen Silicium-Wafer aufgetragen. Geeignete Lösungsmittel wurden durch Lösungs- und Beschichtungsexperimente identifiziert. Beim *Spincoating*-Prozess wird dabei zuerst die Präkursor-Formulierung (Präkursor + Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch) auf das Substrat aufgetragen. Durch die Rotation der Substratfläche kommt es zu einer gleichmäßigen Verteilung der Präkursor-Lösung auf dem Substrat, wobei ein gewisser Teil der Lösung durch die entstehenden Fliehkräfte verloren gehen. Der feinverteilte Präkursor-Film der auf der Substratoberfläche verbleibt, verliert flüchtige Lösungsmittelbestandteile durch Verdampfen und es bildet sich eine Dünnschicht des Präkursors auf der Oberfläche. Dieser Prozess ist schematisch in Abbildung 6.78 dargestellt.

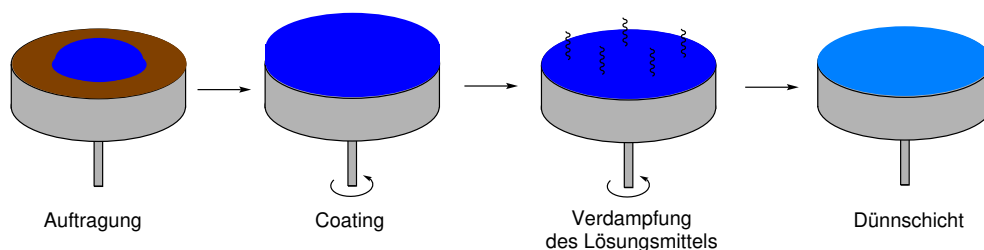


Abbildung 6.78.: Schematische Darstellung des *Spincoating*-Prozesses.

Bei diesem Prozess gibt es eine Vielzahl an Variablen, wie Drehgeschwindigkeit, Drehbeschleunigung, Drehzeit, Präkursor und -konzentration sowie Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch. Die Drehbeschleunigung wurde vernachlässigt, da diese in der Regel einen vergleichsweise geringen Effekt zeigt. Lediglich in Kombination mit dem Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch wird die Dicke des gebildeten Präkursorfilms beeinflusst. So führt eine hohe Drehgeschwindigkeit, eine niedrige Viskosität der Formulierung und niedrige Präkursorkonzentrationen zu dünneren Filmen.^[301]

In dieser Arbeit wurden die Drehbeschleunigung nicht und die Drehgeschwindigkeit nur wenig variiert. Ein größerer Fokus lag auf der Art des Präkursors, der Präkursorkonzentration sowie des verwendeten Lösungsmittels bzw. -gemisches.

Bei der Vielzahl an Präkursor-Lösungen wurde bei einer Drehgeschwindigkeit von 3000 rpm für 30-60 s die gleichmäßigste Oberflächenbildung beobachtet. Es wurden jeweils 100 µl der entsprechenden Präkursor-Lösung auf die ca. 9 x 9 mm großen SiO₂/Si-Wafer aufgetragen. Dieser Prozess wurde als Standardbeschichtungsprozess für die Präkursor-Lösungen genutzt. Anschließend wurde stets mit einem optischen Mikroskop geprüft, ob sich auf der Oberfläche ein gleichmäßiger Film des MoS₂-Präkursors ausgebildet hatte.

Darauffolgend wurden die benetzten Wafer unter Stickstoffatmosphäre in einer Glovebox auf einer heißen Oberfläche bei bis zu 600 °C getempert. Versuche zu einem zweiten *Temper*-Prozess bei 1000 °C in einer Schwefelatmosphäre, wie von der Arbeitsgruppe um LIU *et al.* vorgeschlagen, wurden an den Beispielen von [Mo(S₂CS^tBu)]₄ **43**, [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu₂)₂] **45** und (NH₄)₂[MoS₄] **48**, durchgeführt.^[156] Dazu wurden die beschichteten Wafer in ein Quarzrohr gelegt und mit einer Quelle von S₈ derart versehen, dass Schwefel bei hohen Temperaturen gasförmig über die Wafer streift. Um dies zu unterstützen, wurde ein leichter Argongasstrom durch das Rohr geleitet. Durch die Schwefelatmosphäre und die sehr hohen Temperaturen wurde in einer Nebenreaktion SiS₂ gebildet. Die wahrscheinlichste Silicium-Quelle stellt dabei der Wafer dar. In der Literatur ist die Bildung von SiS₂ durch Zusammenschmelzen der Elemente bekannt.^[302] SiS₂ kristallisiert auf der Oberfläche, wodurch die Schichtqualität stark beeinträchtigt wird. SiS₂ wurde durch die Reaktion mit Wasser zu SiO₂ und H₂S und anschließende *Bleitiegelprobe* identifiziert (vgl. Schema 6.70). Auf die einzelnen Ergebnisse der darauffolgenden Untersuchungen wird bei der Diskussion der Ergebnisse im Einzelnen eingegangen.



Schema 6.70: Wahrscheinliche Bildung des Nebenprodukts SiS₂ bei 1000 °C sowie dessen Nachweis nach Hydrolyse.^[302]

Nach der thermischen Zersetzung wurde erneut die Oberfläche auf Gleichmäßigkeit optisch überprüft. Sofern die Schichten als mqualitativ hochwertig eingeschätzt wurden, wurden diese mit *Raman*-Spektroskopie auf die charakteristischen MoS₂-Signale untersucht. Der komplette Prozess am Beispiel von [Mo(S₂CS^tBu)]₄ **43** ist in Abbildung 6.79 dargestellt.

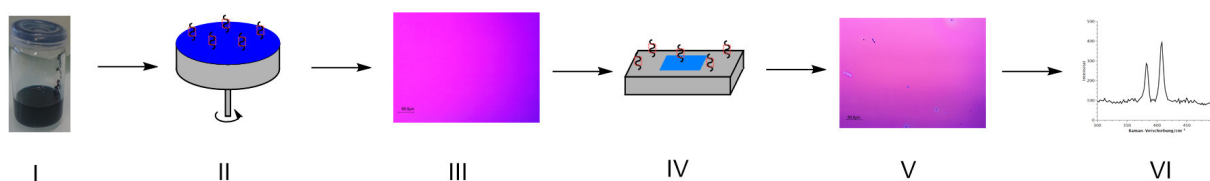


Abbildung 6.79.: Schematische Darstellung Prozesses einer MoS₂-Dünnschichten beginnend mit der Darstellung der Präkursoren bzw. Präkursorenformulierung (I) über die Beschichtung eines Wafers mittels *Spincoating* (II), optische Prüfung der Schichtqualität (III), thermische Zersetzung (IV), optische Prüfung der Schichtqualität nach der thermischen Zersetzung (V) und Messung von *Raman*-Spektren zur qualitativen Bestimmung von MoS₂ (VI).

Beim Vergleich der Verbindungen **40** - **46** mit **48**, **50** und **52** zeigten die Neutralkomplexe ein besseres Beschichtungsverhalten als die ionisch aufgebauten Präkursoren. Im Fall der Tetrathiomolybdat-Verbindungen wurden die Beschichtungsexperimente von YANG *et al.* mit (NH₄)₂[MoS₄] **48** nachvollzogen.^[155] Dies gelang ausgehend von (NH₄)₂[MoS₄] **48** und dem Lösungsmittelgemisch DMF:*n*-Butylamin:2-Aminoethanol (4.5:4.5:1). Das Beschichtungsverhalten von (EMIM)₂[MoS₄] **50** war trotz des analogen Tetrathiomolybdat-Dianions deutlich schlechter und es konnte keine zufriedenstellende Schichtqualität erzielt werden. Der schwefelreiche Präkursor (DMPyr)₂[MoS(S₄)₂] **1** zeigte ähnlich schlechtes Benetzungsverhalten. Nach schriftlicher Rücksprache mit den Autoren um YANG *et al.*, die auf eine sehr langwierige Optimierung der Präkursor-Formulierungen verwiesen, wurde auf eine Optimierung des Lösungsmittelgemischs für das *Spincoating* der ionischen MoS₂-Präkursoren verzichtet. Der Fokus wurde im Folgenden auf die Neutralkomplexe gelegt. Bei den Beschichtungsexperimenten ausgehend von den Neutralkomplexen besitzen besonders die entsprechenden Liganden als auch die Vorbehandlung der Wafer einen wesentlichen Einfluss auf das Beschichtungsverhalten. So konnte gezeigt werden, dass die Vorbehandlung mittels UV-Bestrahlung ein deutlich homogeneres Beschichtungsverhalten zur Folge hat. [Mo(S₂CS^tBu)₄] **2** und [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu)₂] **3** zeigten das beste Beschichtungsverhalten. Ausgehend von den anderen untersuchten Komplexe konnten keine uniformen, defektfreien Filme erhalten werden. Stattdessen wurde in zahlreichen Fällen beobachtet, dass der entsprechende MoS₂-Präkursor auf der Oberfläche des SiO₂/Si-Wafers auskristallisiert oder in Form von Partikeln auf der Oberfläche verbleibt.

In weiteren Experimenten wurden sowohl der *Spincoating*-Prozess als auch der Zersetzungsprozess dreimal nacheinander durchgeführt, um den Effekt auf die Schichtdicke und -qualität zu untersuchen. Diese Experimente zeigten, dass die Qualität der Schichten mit zunehmender Anzahl der Prozesse schlechter wurden, da sich zunehmend MoS₂-Partikel auf der Oberfläche bilden, die den *Spincoating*-Prozess stören.

Im Folgenden werden die Beschichtungsexperimente der in Abschnitt 5 vorgestellten MoS₂-Präkursoren im Detail beschrieben.

6.2. (NH₄)₂[MoS₄] 48

Die Verbindung (NH₄)₂[MoS₄] **48** konnte bereits von YANG *et al.* erfolgreich zur Darstellung von MoS₂-Dünnschichten genutzt werden.^[155] Es wurde in analoger Weise versucht, den MoS₂-Präkursor in reinem DMF, in einem Lösungsmittelgemisch von DMF und 2-Aminoethanol (9:1) und DMF:*n*-Butylamin:2-Aminoethanol (4.5:4.5:1) auf die SiO₂/Si-Wafer aufzutragen.^[155] Jedoch zeigte sich zunächst eine starke Tropfenbildung, sodass zunächst keine gute Schichtqualität erzeugt werden konnte (vgl. Abbildung 6.80).

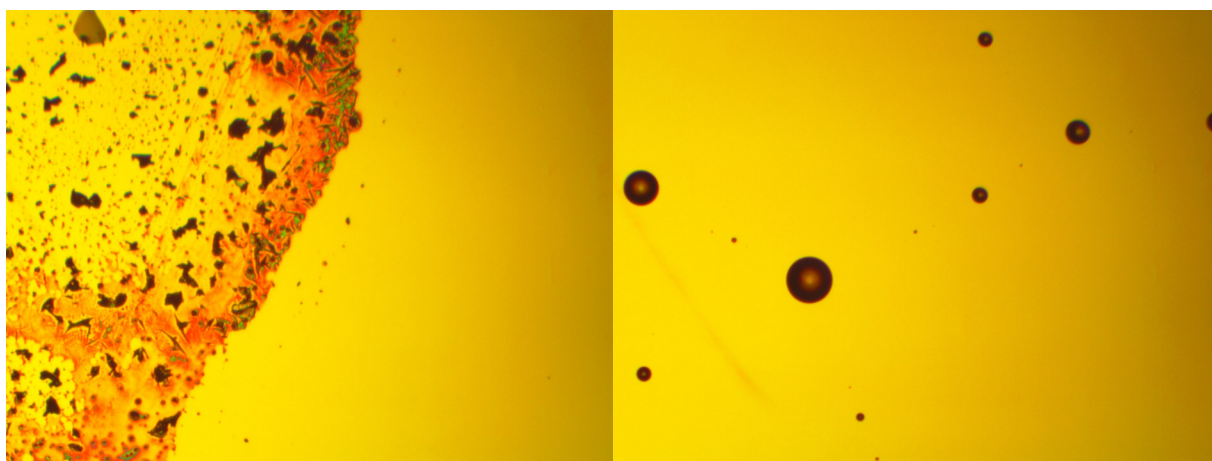


Abbildung 6.80.: Mikroskopische Aufnahmen eines mit (NH₄)₂[MoS₄] **48** beschichteten SiO₂/Si-Wafers aus einer DMF-Lösung (links) sowie aus einem Lösungsmittelgemisch aus DMF:2-Aminoethanol (9:1) (rechts).

Mit dem Lösungsmittelgemisch DMF:*n*-Butylamin:2-Aminoethanol (4.5:4.5:1) konnten schließlich durch Vorbehandlung des SiO₂/Si-Wafers mit UV-Licht (600 W) für 30 Minuten eine gute Schichtqualitäten erreicht werden (vgl. Abbildung 6.81).

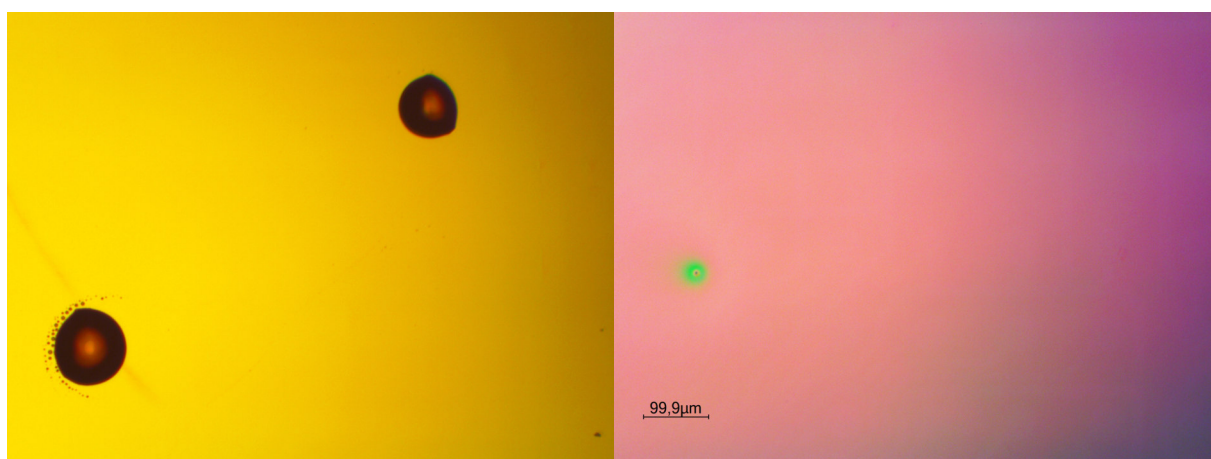


Abbildung 6.81.: Mikroskopische Aufnahmen eines mit (NH₄)₂[MoS₄] **48** beschichteten SiO₂/Si-Wafers ohne UV-Vorbehandlung (links) im Vergleich zu einer Beschichtung mit UV-Vorbehandlung (rechts).

Es sind jedoch trotzdem noch einige Bereiche vorhanden, die nicht gleichmäßig benetzt wurden (vgl. Abbildung 6.82). Die beschichteten Wafer wurden anschließend für 60 min auf 600 °C erhitzt, um den Präkursor thermisch zu MoS₂ zu zersetzen.

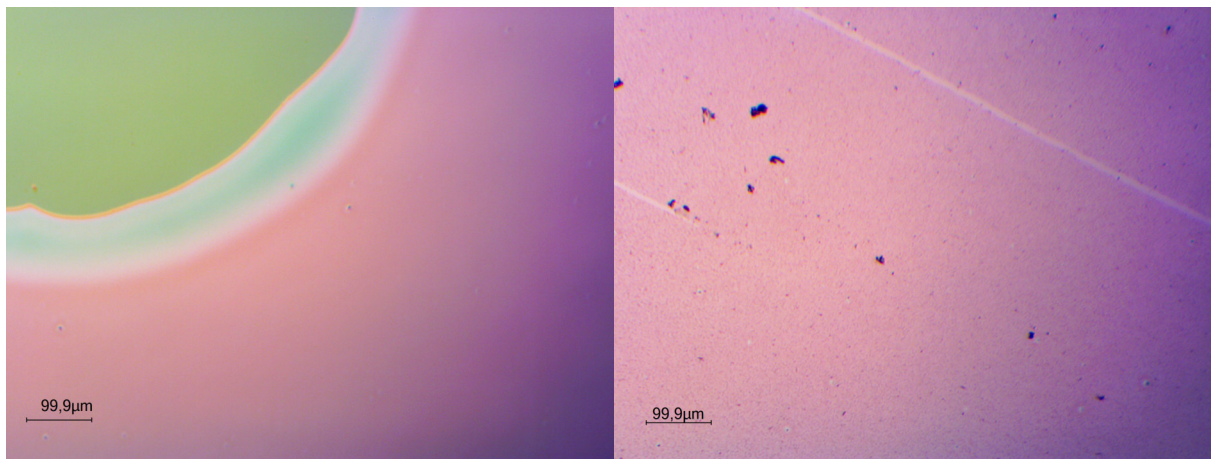


Abbildung 6.82.: Mikroskopische Aufnahmen eines mit (NH₄)₂[MoS₄] **48** beschichteten SiO₂/Si-Wafers mit UV-Vorbehandlung nach einem *Temper*-Prozess von 600 °C für 60 Minuten (links) sowie nach einem zusätzlichen zwölfstündigen *Annealing*-Prozess bei 1000 °C unter Anwesenheit von Schwefel (rechts).

Der Dünnsfilm konnte schließlich mittels *Raman*-Spektroskopie anhand der spezifischen Banden bei 383 und 408 cm⁻¹ als MoS₂ identifiziert werden.^[300] Die Signale bei 520 cm⁻¹ sowie zwischen 930 und 990 cm⁻¹ konnten SiO₂ zugeordnet werden.^[303,304] Da zwischen der Kristallinität des MoS₂ und der Intensität der *Raman*-Banden bei 384 und 411 cm⁻¹ eine proportionale Beziehung besteht, wurde anschließend geprüft, ob ein *Annealing*-Prozess bei 1000 °C für zwölf Stunden die Kristallinität und damit die Intensität der Banden erhöht.

Dieser Zusammenhang wird in der Literatur beschrieben.^[156,305] Es konnte gezeigt werden, dass der hier angewandte *Annealing*-Prozess die Kristallinität erhöht, was aus den intensiveren Banden bei 383 und 408 cm^{-1} deutlich wird (vgl. Abbildung 6.83). Die Schichtqualität verliert jedoch an Homogenität (vgl. Abbildung 6.82). Die unterschiedlichen Farben in der linken Aufnahme Abbildung 6.82 sind durch unterschiedliche Schichtdicken durch ungleichmäßige Benetzung zu erklären. Es kann nicht beurteilt werden, ob die geringere Homogenität durch die Bildung von kristallinem SiSi_2 herrührt oder möglicherweise auf kristallines MoS_2 zurückzuführen ist. SiSi_2 wurde dabei nicht auf der Schicht nachgewiesen.

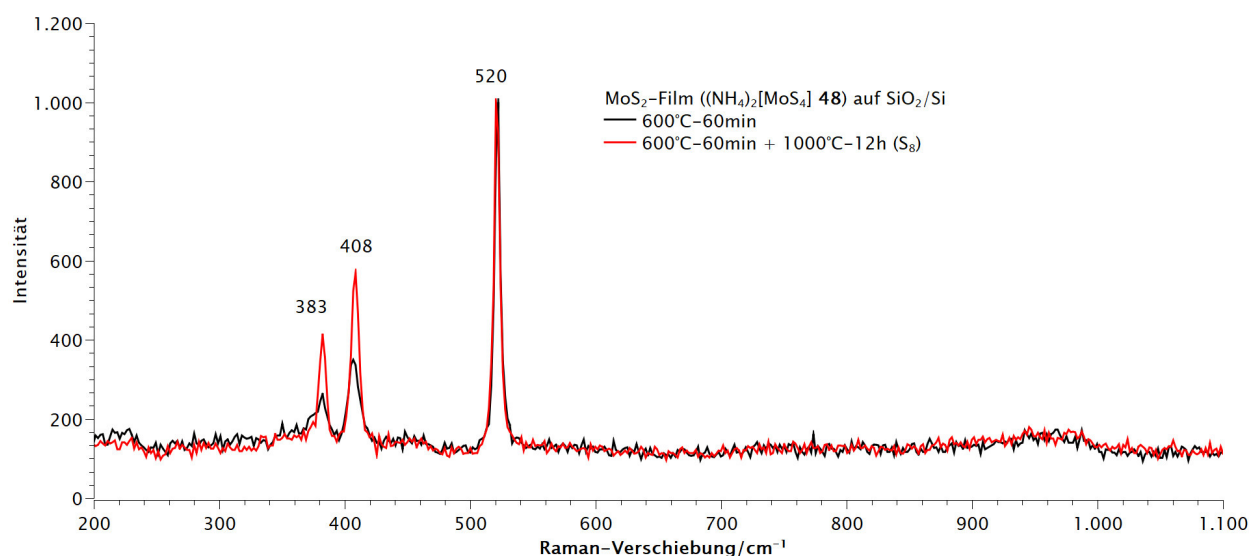


Abbildung 6.83.: Raman-Spektrum des mit $(\text{NH}_4)_2[\text{MoS}_4]$ 48 beschichteten SiO_2/Si -Wafers nach dem einstündigen *Temper*-Prozess bei 600°C (schwarz) und zusätzlichem *Annealing*-Prozess bei 1000 °C für zwölf Stunden (rot).

6.3. $\text{EMIM}_2[\text{MoS}_4]$ 50

Die Verbindung $\text{EMIM}_2[\text{MoS}_4]$ 50 konnte aus DMF bzw. dem Lösungsmittelgemisch DMF:2-Aminoethanol (9:1) in keiner guten Schichtqualität auf den SiO_2/Si -Wafer aufgebracht werden. Bei der Auftragung zeigte sich neben Tropfenbildung andere Ungleichmäßigkeiten (vgl. Abbildung 6.84). Von einer Optimierung der Formulierung der Präkursor-Lösung wurde abgesehen, da Untersuchungen von FINGER *et al.* darauf hindeuteten, dass das entstehende MoS_2 nach der thermischen Zersetzung stark von organischen Rückständen verunreinigt ist, was die Eignung als MoS_2 -Präkursor stark mindert.^[278]

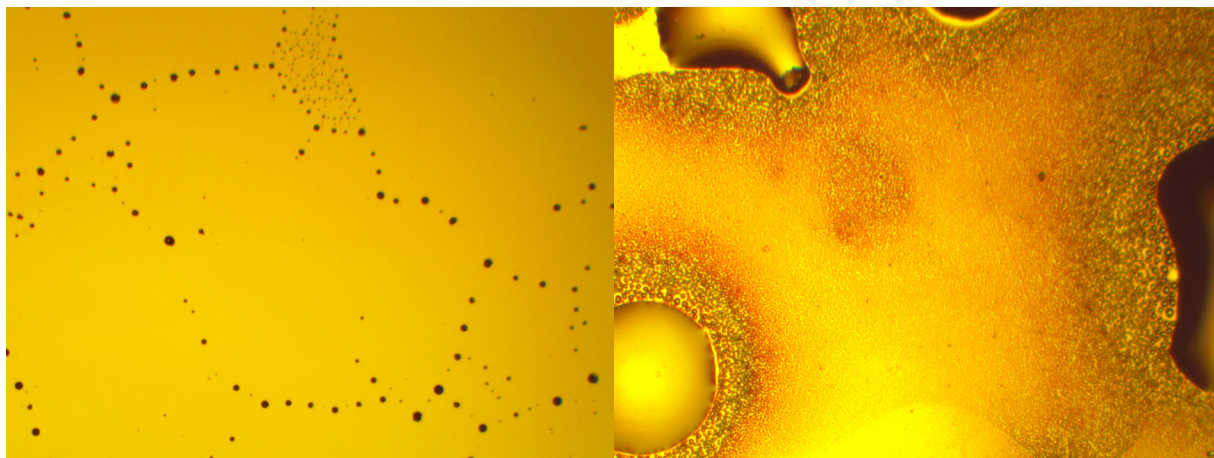


Abbildung 6.84.: Mikroskopische Aufnahmen eines mit $\text{EMIM}_2[\text{MoS}_4]$ **50** beschichteten SiO_2/Si -Wafers aus einer DMF-Lösung (links) sowie einem Lösungsmittelgemisch aus DMF und 2-Aminoethanol (9:1) (rechts).

Nach einem 30-minütigen *Temper*-Prozess bei 450 °C zeigte sich keine signifikante Verbesserung der Schichtqualität (vgl. Abbildung 6.85) . Von einer Messung des *Raman*-Spektrum wurde abgesehen.

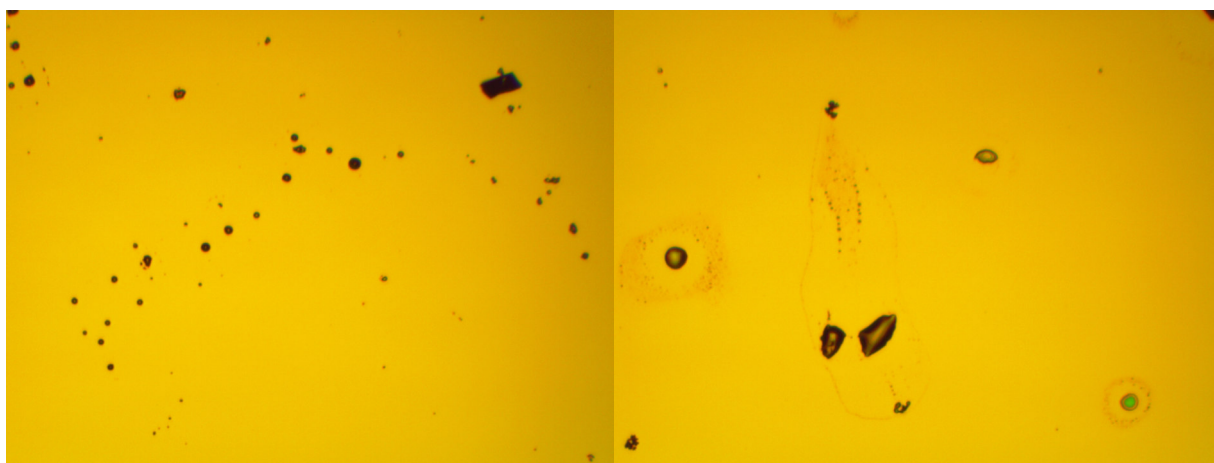


Abbildung 6.85.: Mikroskopische Aufnahmen eines mit $\text{EMIM}_2[\text{MoS}_4]$ **50** beschichteten SiO_2/Si -Wafers aus einer DMF-Lösung (links) sowie einem Lösungsmittelgemisch aus DMF und 2-Aminoethanol (9:1) (rechts) nach einem 30-minütigen *Temper*-Prozess bei 450 °C.

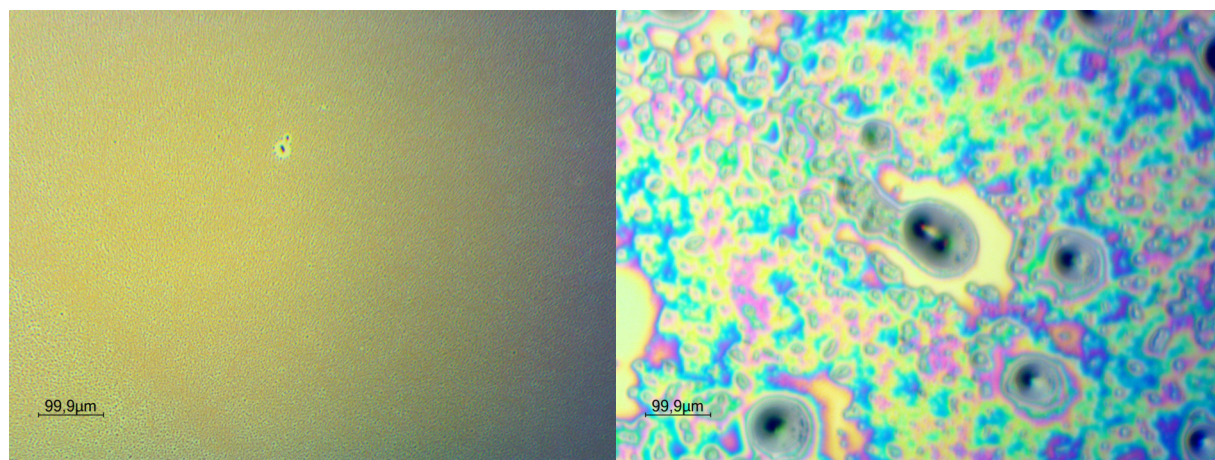
6.4. $\text{DMPyr}_2[\text{MoS}(\text{S}_4)_2]$ 52

Abbildung 6.86.: Mikroskopische Aufnahmen eines mit $\text{DMPyr}_2[\text{MoS}(\text{S}_4)_2]$ 52 beschichteten SiO_2/Si -Wafers aus einer DMF-Lösung (links) sowie einem Lösungsmittelgemisch aus DMF, *n*-Butylamin und 2-Aminoethanol (4.5:4.5:1) (rechts).

Es wurde versucht, die Verbindung $\text{DMPyr}_2[\text{MoS}(\text{S}_4)_2]$ 52 jeweils sowohl in den Lösungsmitteln DMF, DMSO, MeCN als auch dem Lösungsmittelgemisch DMF:*n*-Butylamin:2-Aminoethanol im Verhältnis 4.5:4.5:1 auf den SiO_2/Si -Wafer aufzutragen. Dabei zeigte sich jedoch eine starke Tendenz der Tropfenbildung ausgehend von den Formulierungen aus reinen Lösungsmitteln, welche hinsichtlich ihrer Benetzungsfähigkeit vergleichbar sind. Die Auftragung aus DMF ist in Abbildung 6.86 veranschaulicht. Die Auftragung aus dem Lösungsmittelgemisch DMF:*n*-Butylamin:2-Aminoethanol (4.5:4.5:1) zeigte eine etwas bessere Benetzungsfähigkeit. Von der Optimierung der Formulierung zur Auftragung von $\text{DMPyr}_2[\text{MoS}(\text{S}_4)_2]$ 52 wurde abgesehen, da die thermogravimetrische Analyse von 52 keine optimalen Eigenschaften zur Abscheidung von MoS_2 beobachtet wurden (vgl. Abschnitt 5.2.1). Nach einem 60-minütigen *Temper*-Prozess bei 600 °C zeigten sich lediglich geringe Anteile von gelb-farbenem, tropfenförmigem Rückstand auf der SiO_2/Si -Oberfläche (vgl. Abbildung 6.87). Im Fall der Beschichtung aus dem Lösungsmittelgemisch sind die entsprechenden gelbfarbenen Rückstände größer als in den Fällen, in denen die Formulierung aus reinen Lösungsmitteln bestand. Von einer Untersuchung mittels *Raman*-Spektroskopie wurde abgesehen, da die Schichtqualität ungenügend war.

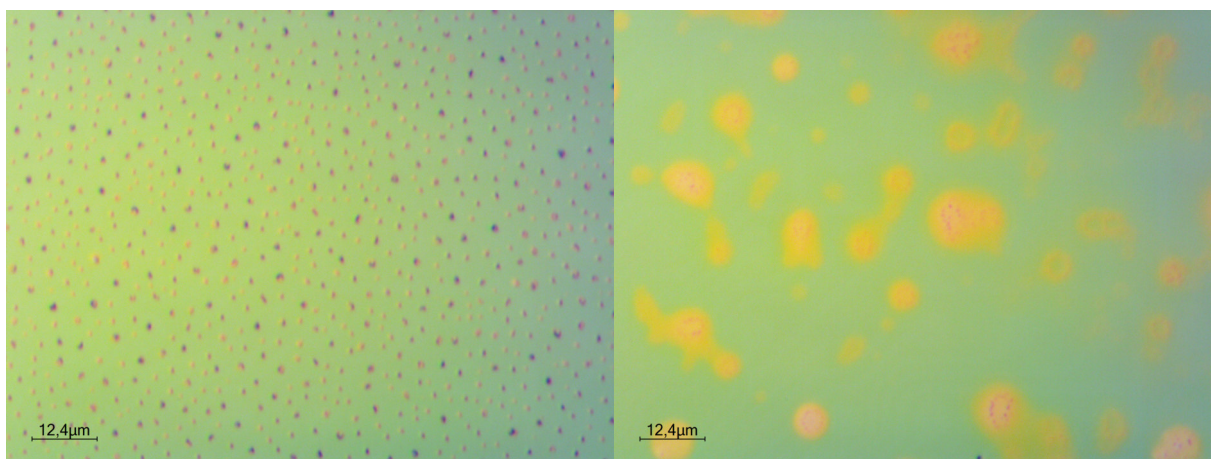


Abbildung 6.87.: Mikroskopische Aufnahmen eines mit $\text{DMPyr}_2[\text{MoS}(\text{S}_4)_2]$ **52** beschichteten SiO_2/Si -Wafers aus einer DMF-Lösung (links) sowie einem Lösungsmittelgemisch aus DMF, *n*-Butylamin und 2-Aminoethanol (4.5:4.5:1) (rechts) nach einem 60-minütigen *Temper*-Prozess bei 600 °C.

6.5. $[\text{Mo}(\text{S}^t\text{Bu})_4]$ **40**

Trotz der Sauerstoff-Empfindlichkeit des Komplexes $[\text{Mo}(\text{S}^t\text{Bu})_4]$ **40** wurde die Abscheidung auf einer SiO_2/Si -Oberfläche untersucht. Dabei wurden Formulierungen des Komplexes in Hexan, THF ($23 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$) und 1,2-Dichlorethan in Schutzgasatmosphäre hergestellt. Der *Spincoating*-Prozess fand an Luft statt, da die Formulierungen unter Lufteinwirkung zumindest kurzzeitstabil waren. Während des *Spincoating*-Prozesses konnte kein ausfallender Niederschlag oder ähnliches beobachtet werden. Erst mehrere Stunden nach Lufteinwirkung zeigte sich eine Zersetzungsreaktion in Form von ausfallendem Feststoff.

$[\text{Mo}(\text{S}^t\text{Bu})_4]$ **40** wies in den untersuchten Lösungsmitteln eine starke Kristallisationstendenz auf (vgl. Abbildung 6.88). So konnten zahlreiche sternförmige Kristalle auf der Oberfläche beobachtet werden. Beim Kristallisieren des Präkursors entstehen durch Verdampfen des Lösungsmittels typischerweise Inseln an Substrat und Risse im Film. Nach erfolgter Beschichtung wurden die Substrate unter Stickstoffatmosphäre einem einstündigen *Temper*-Prozess bei 600 °C unterzogen, jedoch wurden nach der Zersetzung bei 600 °C Ungleichmäßigkeiten durch die starke Kristallisationstendenz des Präkursors beobachtet (vgl. Abbildung 6.88). Es wurde weiterhin versucht, durch einen zweiten zwölfstündigen *Annealing*-Prozess unter Anwesenheit von Schwefeldampf die Qualität des Zersetzungsproduktes zu verbessern. Dies war jedoch, wie die Untersuchungen mittels *Raman*-Spektroskopie zeigten, nicht erfolgreich. Lediglich im Fall der Substrate, die bei 600 °C getempert wurden, konnten die MoS_2 -typischen Signale bei 384 und 406 cm^{-1} beobachtet werden (vgl. Abbildung 6.89).

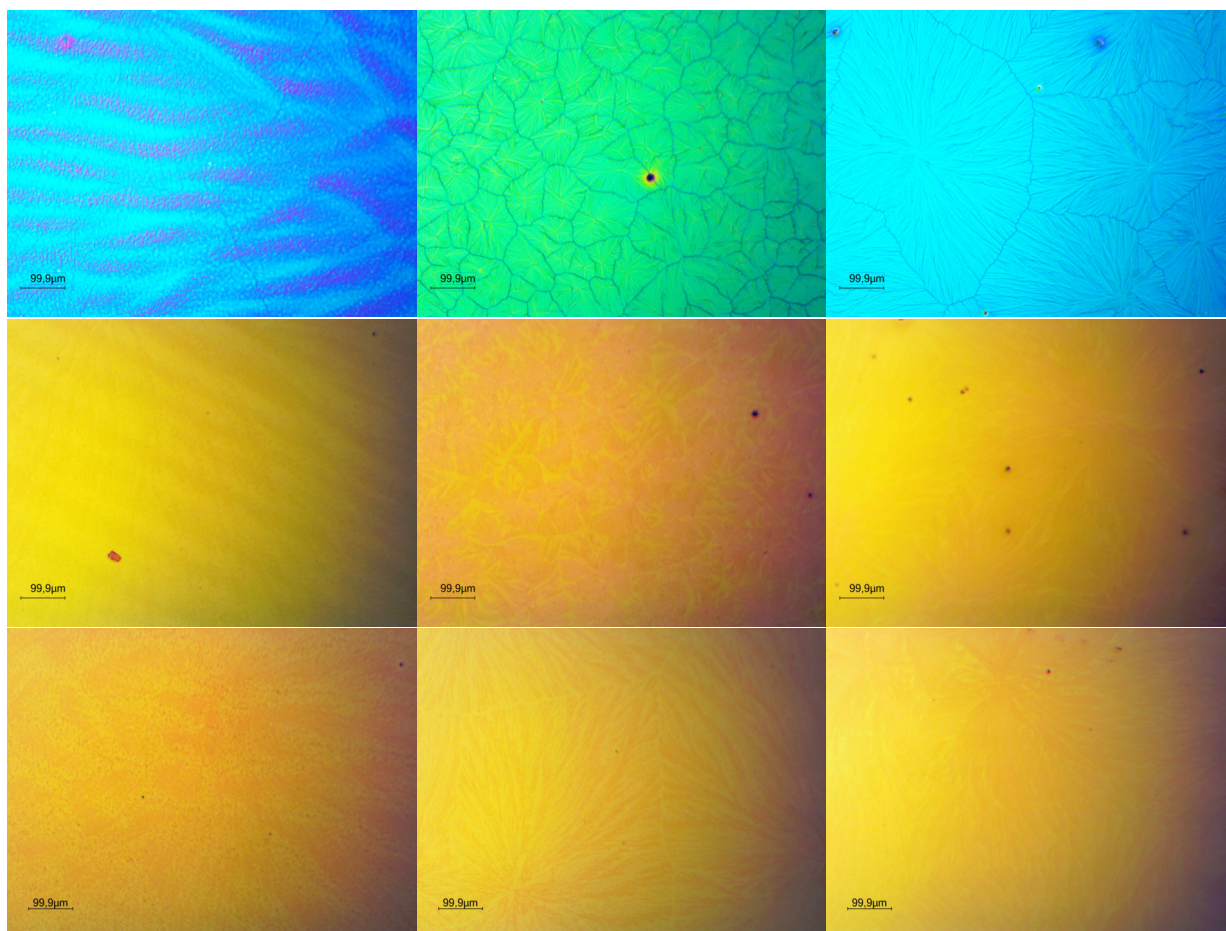


Abbildung 6.88.: Mikroskopische Aufnahmen eines mit $[\text{Mo}(\text{S}^t\text{Bu})_4]$ **40** beschichtete SiO_2/Si -Wafer aus einer "Hexan - (links), einer THF- (mitte) sowie aus 1,2-Dichlorethan-Lösung (rechts) vor dem Temper-Prozess (oben), nach einem einstündigen Temper-Prozess bei 600°C (mitte) und nach einem 12-stündigen Temper-Prozess bei 1000°C unter Schwefelatmosphäre (unten).

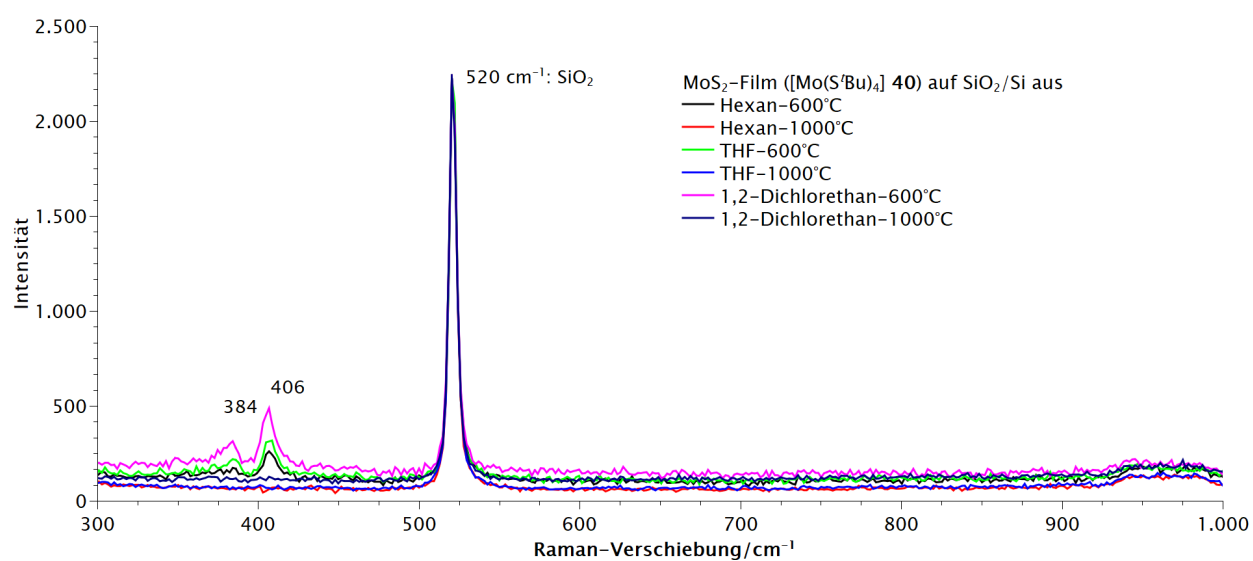


Abbildung 6.89.: Raman-Spektren eines mit $[\text{Mo}(\text{S}^t\text{Bu})_4]$ **40** beschichteten SiO_2/Si -Wafers aus einer "Hexan - , einer THF- sowie aus einer 1,2-Dichlorethan-Formulierung nach den entsprechenden Temper-Prozessen.

6.6. $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_4]$ **41** und $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_4]$ **42**

$[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_4]$ **41** zeigte eine geringe Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln, während die Löslichkeit von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_4]$ **42** deutlich höher war. Die beste Löslichkeit konnte in chlorierten Lösungsmitteln sowie Toluol beobachtet werden.

Aufgrund dieses Lösungsverhaltens wurde versucht, $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_4]$ **41** aus Chloroform, 1,2-Dichlorethan und 1,1,2,2-Tetrachlorethan auf einen SiO_2/Si -Wafer aufzutragen. Die Formulierungen des Präkursors $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_4]$ **42** wurden in Toluol bzw. 1,2-Dichlorethan hergestellt.

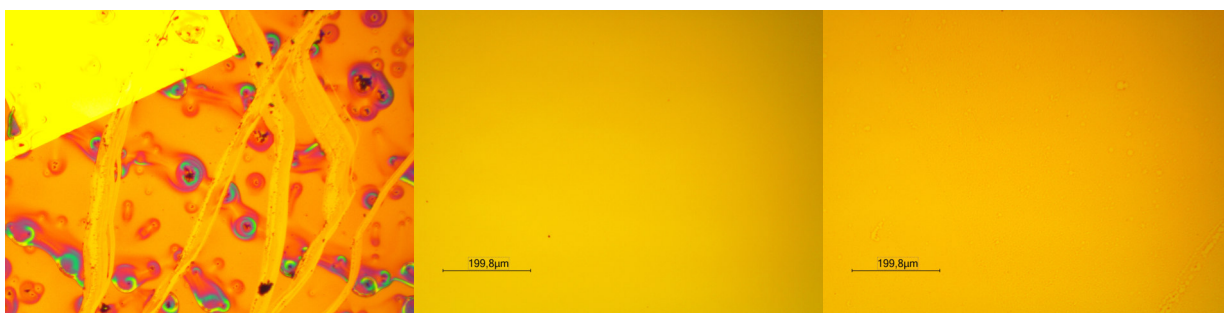


Abbildung 6.90.: Mikroskopische Aufnahmen eines mit $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_4]$ **41** beschichteten SiO_2/Si -Wafers aus einer CHCl_3 - (links), einer 1,2-Dichlorethan- (mitte) sowie aus 1,1,2,2-Tetrachlorethan-Lösung (rechts)

$[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_4]$ **41** zeigte aufgrund der schlechten Lösungseigenschaften ein schlechtes Beschichtungsverhalten. So kristallisiert $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_4]$ **41** aus CHCl_3 stark auf der Oberfläche aus. In 1,2-Dichlorethan und 1,1,2,2-Tetrachlorethan scheint die Oberfläche kaum benetzt worden zu sein (vgl. Abbildung 6.90). Auf eine Zersetzung der mit **41** beschichteten Substrate und Untersuchung mittels *Raman*-Spektroskopie wurde aufgrund der schlechten Beschichtungseigenschaften verzichtet.

Die Beschichtungen von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_4]$ **42** aus Formulierungen in 1,2-Dichlorethan sowie Toluol ($23 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$) waren deutlich vielversprechender. Diese zeigten ein deutlich besseres Beschichtungsverhalten als $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_4]$ **41**, was sich auf die bessere Löslichkeit von **42** zurückzuführen lässt. Jedoch ist die gleichmäßige Schicht aus der Formulierung mit 1,2-Dichlorethan mit Kristallen überzogen, was auf eine starke Kristallisationsneigung des Präkursors zurückgeführt werden kann. Die Formulierung in Toluol weist hingegen eine Vielzahl von nicht beschichteten Stellen auf.

Nach dem einstündigen *Temper*-Prozess bei 600°C ist die Qualität der Schichten beider Formulierungen deutlich besser. Es zeigten sich in beiden Fällen wenige Stellen, die eine größere Schichtdicke aufwiesen. Jedoch konnten in entsprechenden *Raman*-Spektren keine Signale bei 384 und 406 cm^{-1} beobachtet werden, die auf eine Bildung von MoS_2 deuten (vgl. Abbildung 6.92).

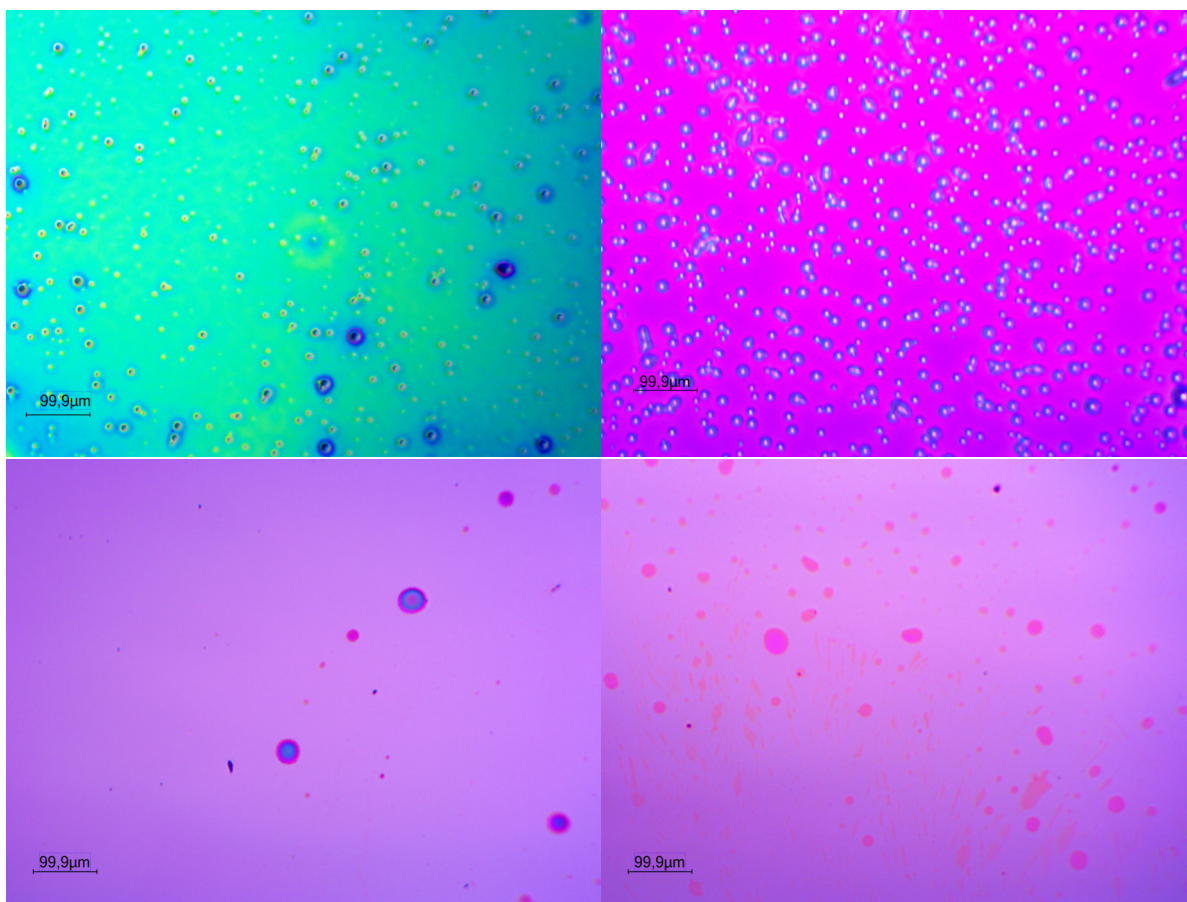


Abbildung 6.91.: Mikroskopische Aufnahmen eines mit $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CN}^t\text{Bu}_2)_4]$ **42** beschichteten SiO_2/Si -Wafers aus einer 1,2-Dichlorethan-Formulierung (links, $23 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$) sowie einer Toluol-basierten Formulierung (rechts) vor (oben) und nach einem einstündigen *Temper*-Prozess bei 600°C (unten).

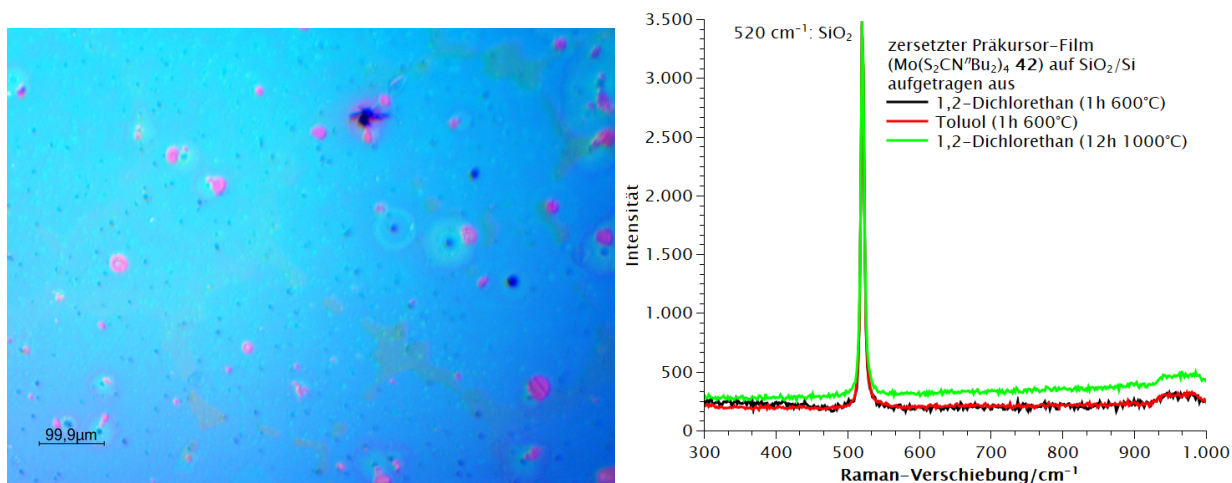


Abbildung 6.92.: Mikroskopische Aufnahme eines mit $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CN}^t\text{Bu}_2)_4]$ **42** beschichteten SiO_2/Si -Wafers aus einer 1,2-Dichlorethan-Formulierung (links) nach einem zweiten zwölfstündigen *Temper*-Prozess bei 1000°C (links); Raman-Spektrum eines mit $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CN}^t\text{Bu}_2)_4]$ **42** beschichteten SiO_2/Si -Wafers aus einer 1,2-Dichlorethan- bzw. Toluol-Formulierung nach einem einstündigen *Temper*-Prozess bei 600°C (rechts).

Um die Kristallinität des zersetzten Materials zu erhöhen, wurde ein mit $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_4]$ **42** beschichteter Wafer nach dem ersten *Temper*-Prozess einem zweiten, zwölfstündigen *Annealing*-Prozess bei 1000 °C unterzogen. Nach dem *Annealing* war die Schichtqualität durch Bildung von Kristallen geringfügig schlechter. Weiterhin konnten auch hier keine Signale in *Raman*-Spektren identifiziert werden, die auf die Bildung von MoS_2 hindeuten (vgl. Abbildung 6.92).

6.7. $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43**

$[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** gilt, wie in Abschnitt 5.1.3 mittels TGA-Kurven gezeigt wurde, als geeigneter MoS_2 -Präkursor. Da dieser Komplex gute Lösungseigenschaften in chlorierten und aromatischen Lösungsmitteln zeigt, wurde versucht, diesen MoS_2 -Präkursor aus Lösungen in Chloroform, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 1,2-Dichlorethan sowie Toluol auf eine SiO_2/Si -Oberfläche mittels *Spincoating* aufzubringen. Die Formulierungen aus $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** in den Lösungsmitteln Chloroform sowie 1,1,2,2-Tetrachlorethan wurden auf goldkontaktierte SiO_2/Si -Substrate aufgebracht und zeigten bereits vor der Zersetzung keine Homogenität auf der Oberfläche (vgl. Abbildung 6.93). Die goldkontaktierten dienten zu Leitfähigkeitsmessungen der Proben durch EVONIK INDUSTRIES und wurden durch die Kooperationspartner zur Verfügung gestellt. Dabei konnten keine Leitfähigkeiten der Proben festgestellt werden.

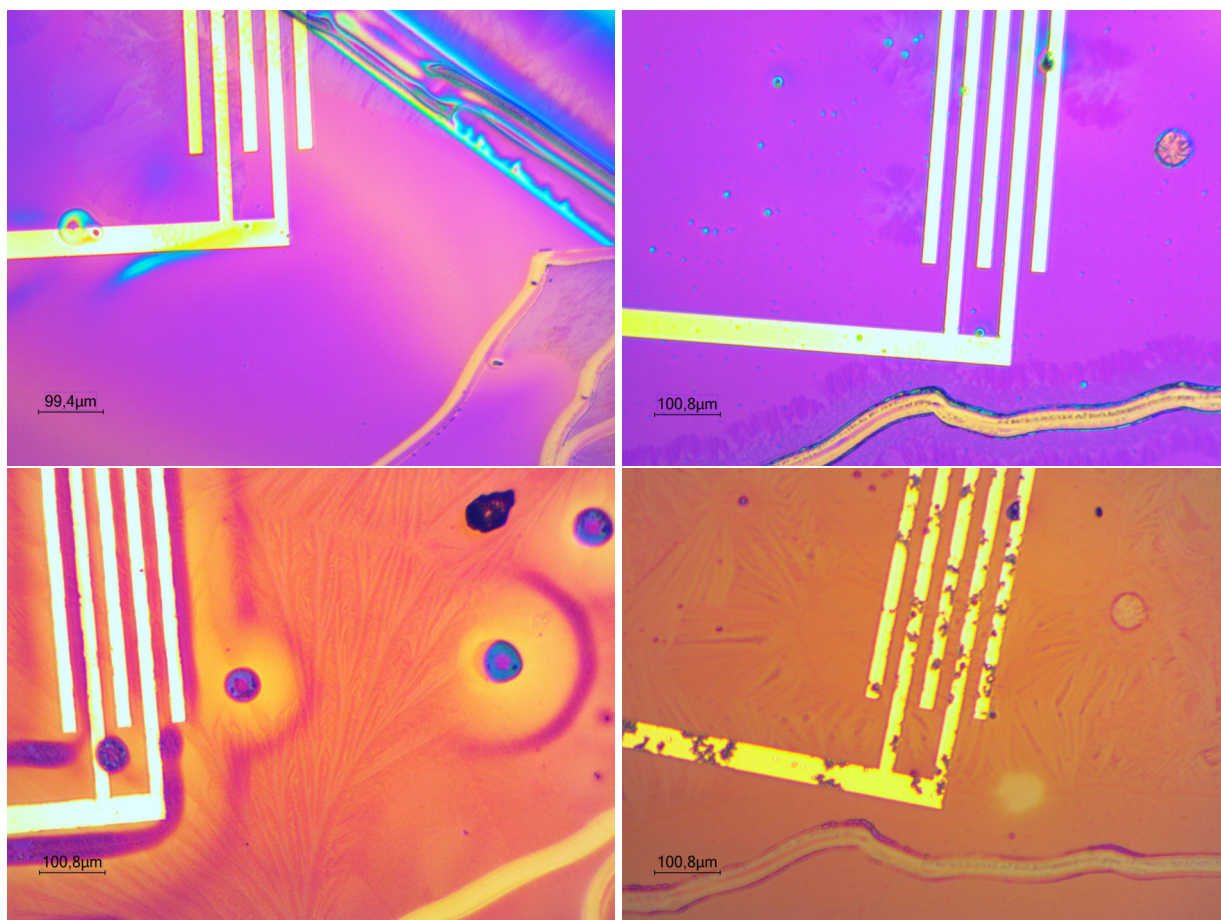


Abbildung 6.93.: Mikroskopische Aufnahmen eines mit $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** beschichteten SiO_2/Si -Wafers mit Goldkontakten aus einer Chloroform- (links) und einer 1,1,2,2-Tetrachlorethan-Formulierung (rechts) vor dem Temper-Prozess (oben) sowie nach einem einstündigen Temper-Prozess bei 600°C (unten).

Die Schichtqualitäten ausgehend von Formulierungen in 1,2-Dichlorethan und Toluol aufgetragen wurden, zeigen eine sehr gute Schichtqualität, wobei die Formulierung aus 1,2-Dichlorethan die etwas bessere Schichtqualität aufwies (vgl. Abbildung 6.94). Anschließend wurden die Substrate unter Stickstoffatmosphäre einem einstündigen Temper-Prozess bei 600°C unterzogen. Nach der Zersetzung des Präkursors bei 600°C zeigten die Substrate, die mit Chloroform und 1,1,2,2-Tetrachlorethan behandelt wurden, signifikante Inhomogenitäten. Hingegen wies das Substrat, die mit der Toluol-Formulierung behandelt wurden, leichte und die Formulierung aus 1,2-Dichlorethan die wenigsten Ungleichmäßigkeiten auf. Weiterhin wurde versucht, durch einen zweiten zwölfstündigen Temper-Prozess unter Anwesenheit von Schwefeldampf die Qualität im Hinblick auf die Kristallinität von MoS_2 und damit verbundenen Intensität der Raman-Banden zu erhöhen. Dies war, wie das Raman-Spektrum in Abbildung 6.95 zeigt, erfolgreich. Die Signale bei 383 und 408 cm^{-1} weisen eindeutig auf die Bildung von kristallinem MoS_2 hin.

Weiterhin wurden von dem Kooperationspartner EVONIK Leitfähigkeitsmessungen an Beschichtungen mit dem thermisch zersetzten Präkursor $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** auf goldkontaktierten SiO_2/Si -Substraten durchgeführt. Es konnten jedoch keine elektrische Leitfähigkeit festgestellt werden.

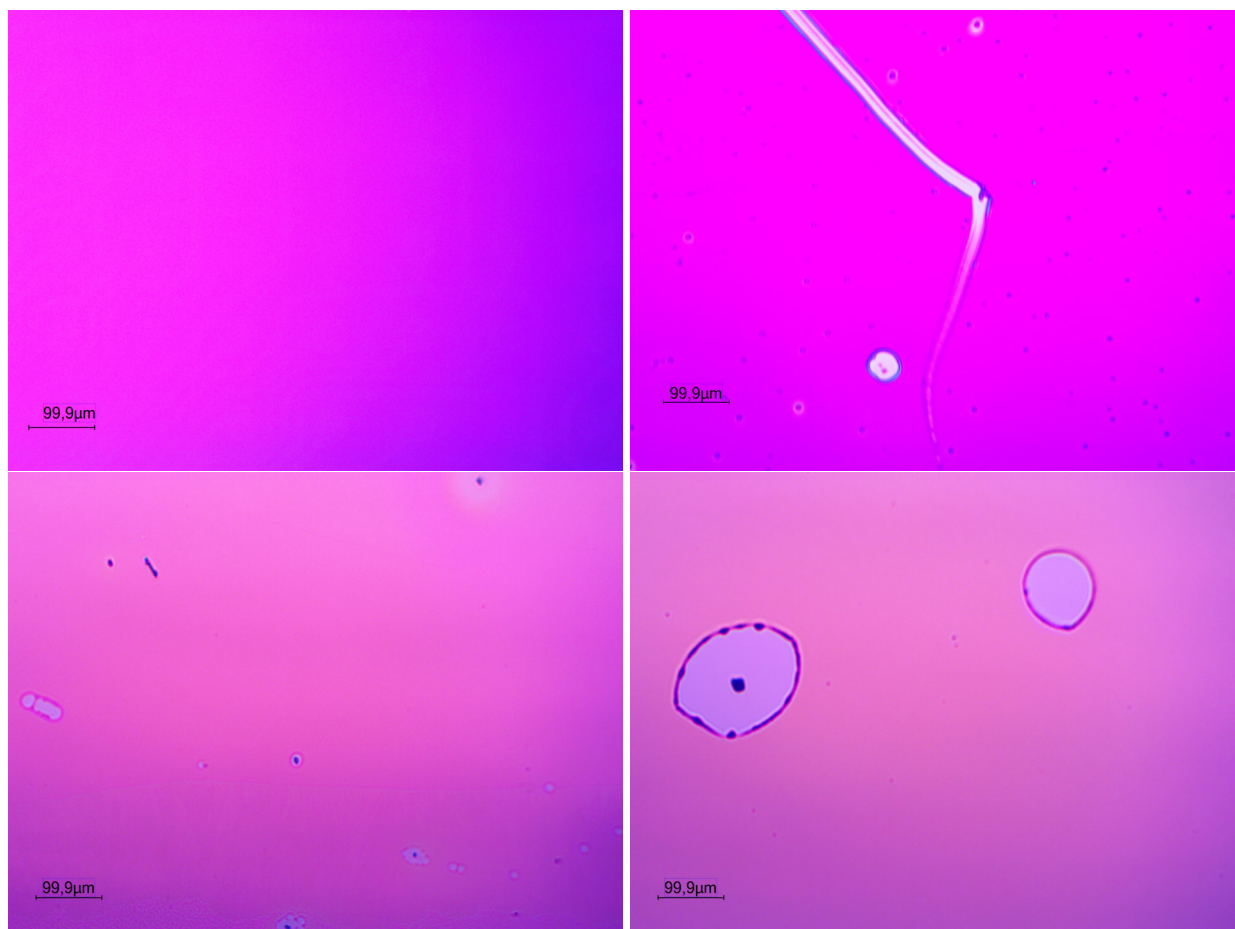


Abbildung 6.94.: Mikroskopische Aufnahmen eines mit $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** beschichteten SiO_2/Si -Wafers aus einer 1,2-Dichlorethan- (links) und einer Toluol-Formulierung (rechts), vor dem *Temper*-Prozess (oben) sowie nach einem eintündigen *Temper*-Prozess bei 600°C (unten).

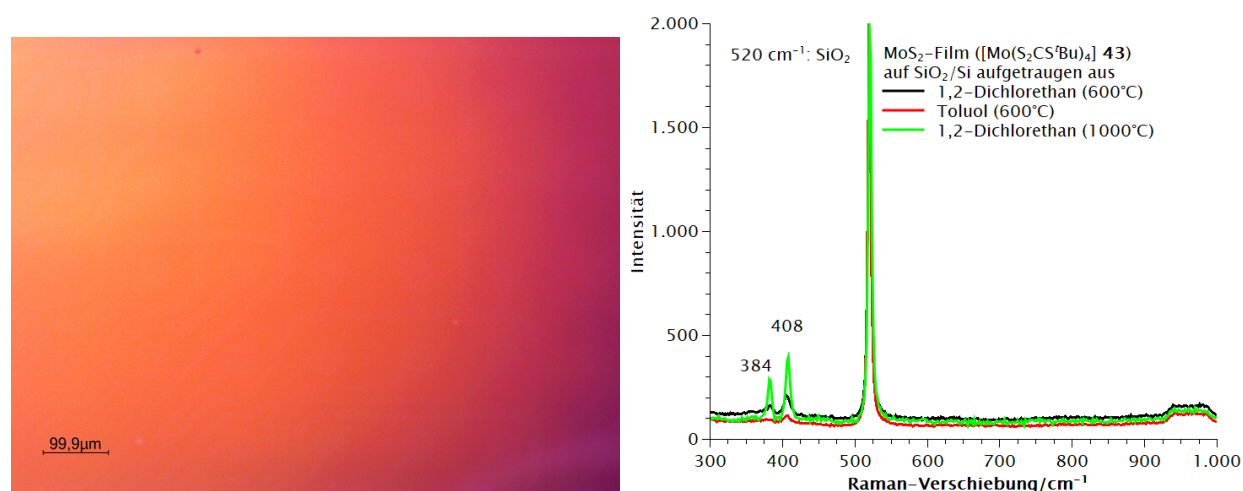


Abbildung 6.95.: Mikroskopische Aufnahme eines mit $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** beschichteten SiO_2/Si -Wafers nach dem zwölfstündigen *Annealing*-Prozess bei 1000 °C unter Schwefelatmosphäre (links); Raman-Spektrum eines mit $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** beschichteten SiO_2/Si -Wafers aus einer 1,2-Dichlorethan- bzw. Toluol-Formulierung nach den entsprechenden *Temper*-Prozessen (rechts).

6.8. [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu)₂] 45

[Mo₂S₄(S₂CNⁿBu)₂] **45** wurde bereits in Arbeiten von O'BRIEN *et al.* als MoS₂-Präkursor durch Zersetzung in heißen Lösungsmitteln wie Oleylamin verwendet.^[112] In dieser Arbeit wurde die Verbindung erstmals in lösungsbasierten Auftragungsprozessen zur Darstellung von MoS₂-Dünnschichten untersucht. Der Komplex wurde aus einer 1,2-Dichlorethan- sowie einer Toluol-Lösung auf SiO₂/Si-Wafer mittels *Spincoating* aufgetragen. Die Schichtqualität, die ausgehend von der 1,2-Dichlorethan-Formulierung hergestellt wurden, zeigen eine deutlich gleichmäßigere Schicht als die entsprechenden Schichten, die aus der Toluol-Formulierung erhalten wurden (vgl. Abbildung 6.96). Nach der Zersetzung des Präkursors in einem einstündigen *Temper*-Prozess bei 600°C zeigte sich bei dem Substrat ausgehend aus der 1,2-Dichlorethan-Formulierung eine sehr gleichmäßige Schicht, wohingegen kleine Inhomogenitäten auf der Oberfläche des Substrats ausgehend von der Toluol-Formulierung beobachtet werden konnten.

Aus diesem Grund wurden die Substrate, die mit der 1,2-Dichlorethan-Formulierung dargestellt wurden, einem zweiten zwölfstündigen *Temper*-Prozess bei 1000 °C unter Anwesenheit von Schwefeldampf unterzogen. Die Kristallinität des MoS₂-Films wurde damit erhöht, was anhand des *Raman*-Spektrums in Abbildung 6.97 beobachtet werden konnte. Jedoch wurde die Homogenität der Schicht durch abgeschiedene SiS₂-Kristalle, die in einer Nebenreaktion während des *Temper*-Prozesses gebildet wurden (vgl. Abschnitt 6.1), stark gemindert.

Weiterhin wurden von dem Kooperationspartner EVONIK Leitfähigkeitsmessungen an Beschichtungen mit dem thermisch zersetzten Präkursor [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu)₂] **45** auf goldkontaktierten SiO₂/Si-Substraten durchgeführt. Es konnten jedoch keine elektrische Leitfähigkeit festgestellt werden.

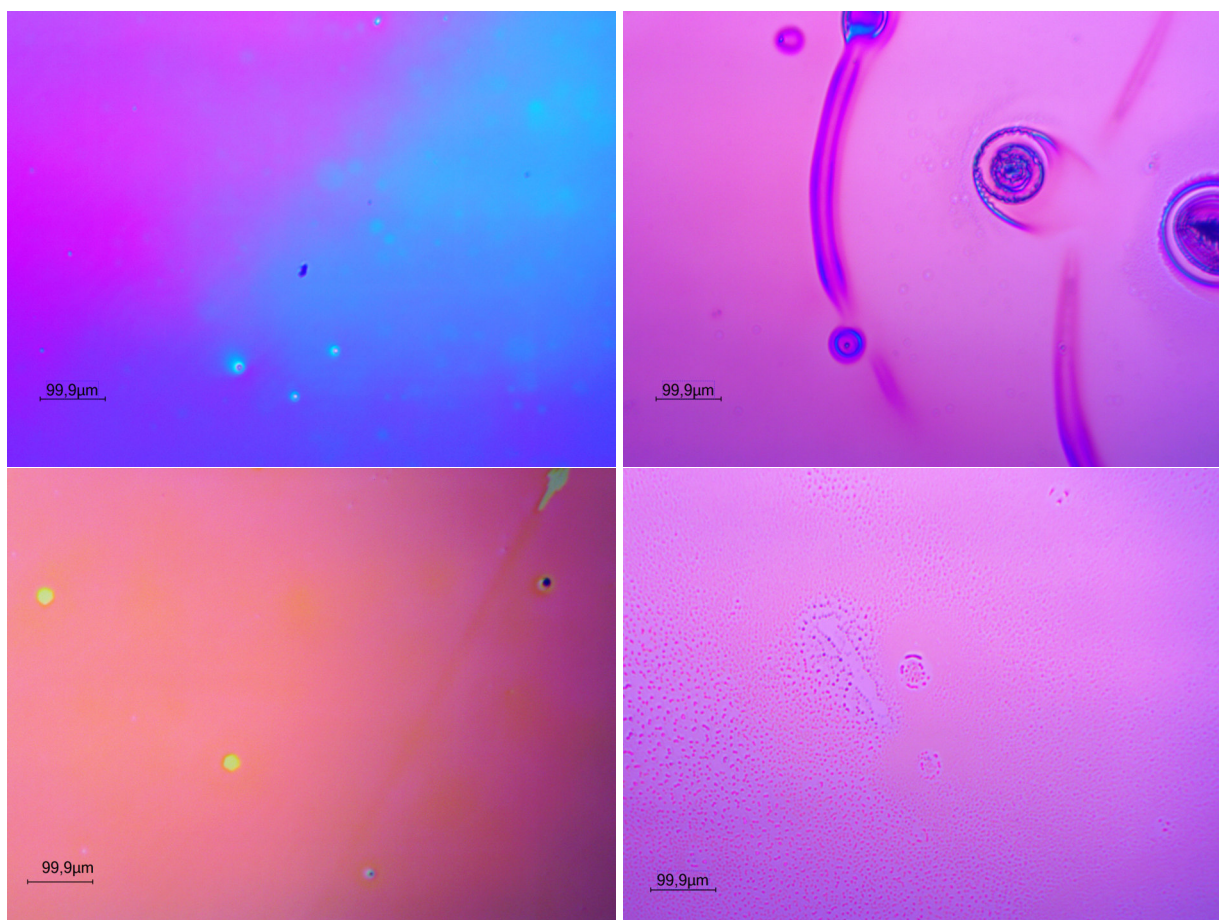


Abbildung 6.96.: Mikroskopische Aufnahmen eines mit $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^t\text{Bu})_2]$ **45** beschichteten SiO_2/Si -Wafers aus einer 1,2-Dichlorethan- (links) sowie einer Toluol-Formulierung (rechts) vor dem *Temper*-Prozess (oben) und nach einem einstündigen *Temper*-Prozess bei 600°C (unten).

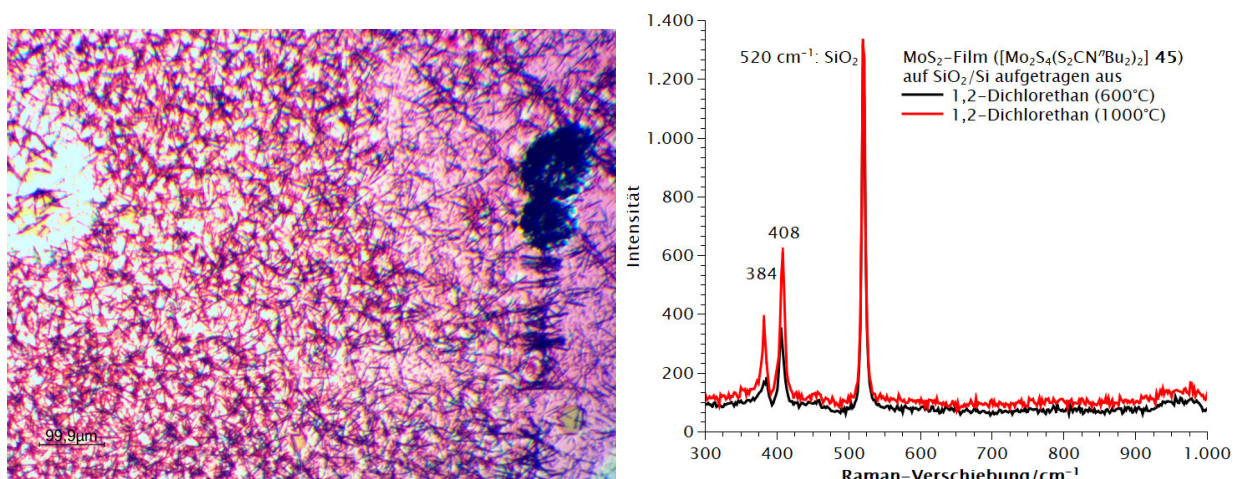


Abbildung 6.97.: Links: Mikroskopische Aufnahme eines mit $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^t\text{Bu})_2]$ **45** beschichteten SiO_2/Si -Wafers aus einer 1,2-Dichlorethan- Lösung nach dem zwölfstündigen *Temper*-Prozess bei 1000°C unter Anwesenheit von Schwefeldampf auf der sich SiS_2 -Kristalle abgeschieden haben; rechts: *Raman*-Sprektrum eines mit $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^t\text{Bu})_2]$ **45** beschichteten SiO_2/Si -Wafers aus einer 1,2-Dichlorethan-Formulierung nach den entsprechenden *Temper*-Prozessen.

6.9. $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4][(\text{I})_{0.5}(\text{I}_3)_{0.5}]$ **47**

Die Verbindung $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4][(\text{I})_{0.5}(\text{I}_3)_{0.5}]$ **47** wurde aufgrund der Anwesenheit von Triiodid/Iodid als wenig vielversprechenden MoS_2 -Präkursor eingestuft, da eine Kontamination des gebildeten MoS_2 mit Iodid wahrscheinlich ist. Im Folgenden wurde das Beschichtungsverhalten der Verbindung untersucht werden.

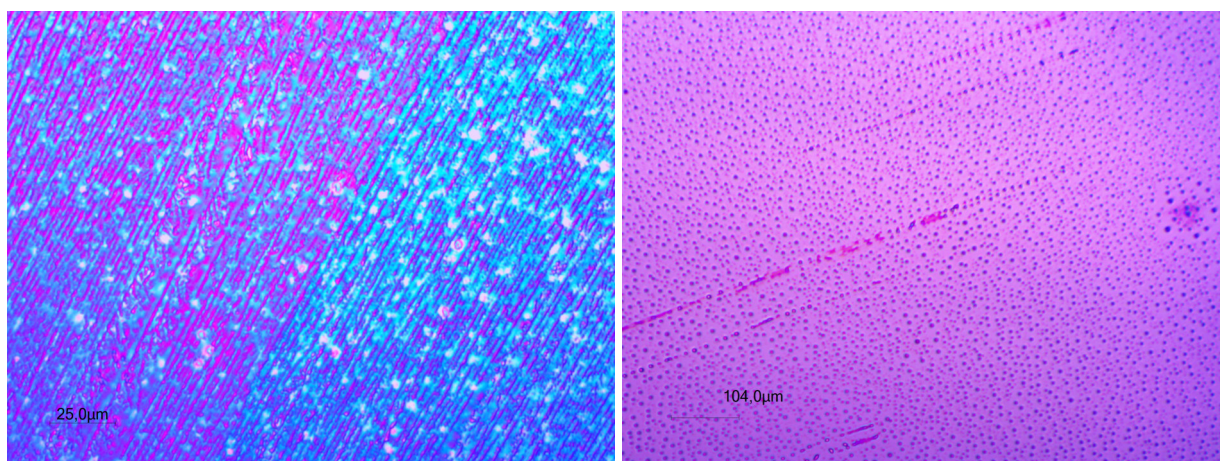


Abbildung 6.98.: Mikroskopische Aufnahmen eines mit $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4][(\text{I})_{0.5}(\text{I}_3)_{0.5}]$ **47** beschichteten SiO_2/Si -Wafers aus einer Chloroform-Lösung vor dem *Temper*-Prozess (links) und nach dem halbstündigen *Temper*-Prozess bei 200°C (rechts).

Der Komplex $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4][(\text{I})_{0.5}(\text{I}_3)_{0.5}]$ **47** wurde aus einer Chloroform-Lösung auf einen SiO_2/Si -Wafer mittels *Spincoating* aufgetragen. Die behandelten Substrate zeigen jedoch eine starke Kristallisationsneigung der Verbindung, wobei eine Vorzugsrichtung bei der Kristallisation zu beobachten ist. Dies kann wahrscheinlich auf die schichtweise Kristallisation der Anionen und Kationen durch Wechselwirkung über NH-I-Wasserstoffbrückenbindungen zurückgeführt werden (vgl. Abschnitt 5.1.5, Abbildung 6.98). Die untersuchten Substrate wurden einem 30-minütigen *Temper*-Prozess bei 200°C unterzogen. Die zersetzten Schichten weisen signifikante tropfenförmige Rückstände auf. Diese Verbindung wurde aufgrund der starken Kristallisationsneigung sowie der mangelhaften Schichtqualität nicht weiter untersucht. Die Erwartungen, dass es sich bei **47** um keinen geeigneten Präkursor handelt wurden somit erfüllt.

6.10. Mehrfachbeschichtungen

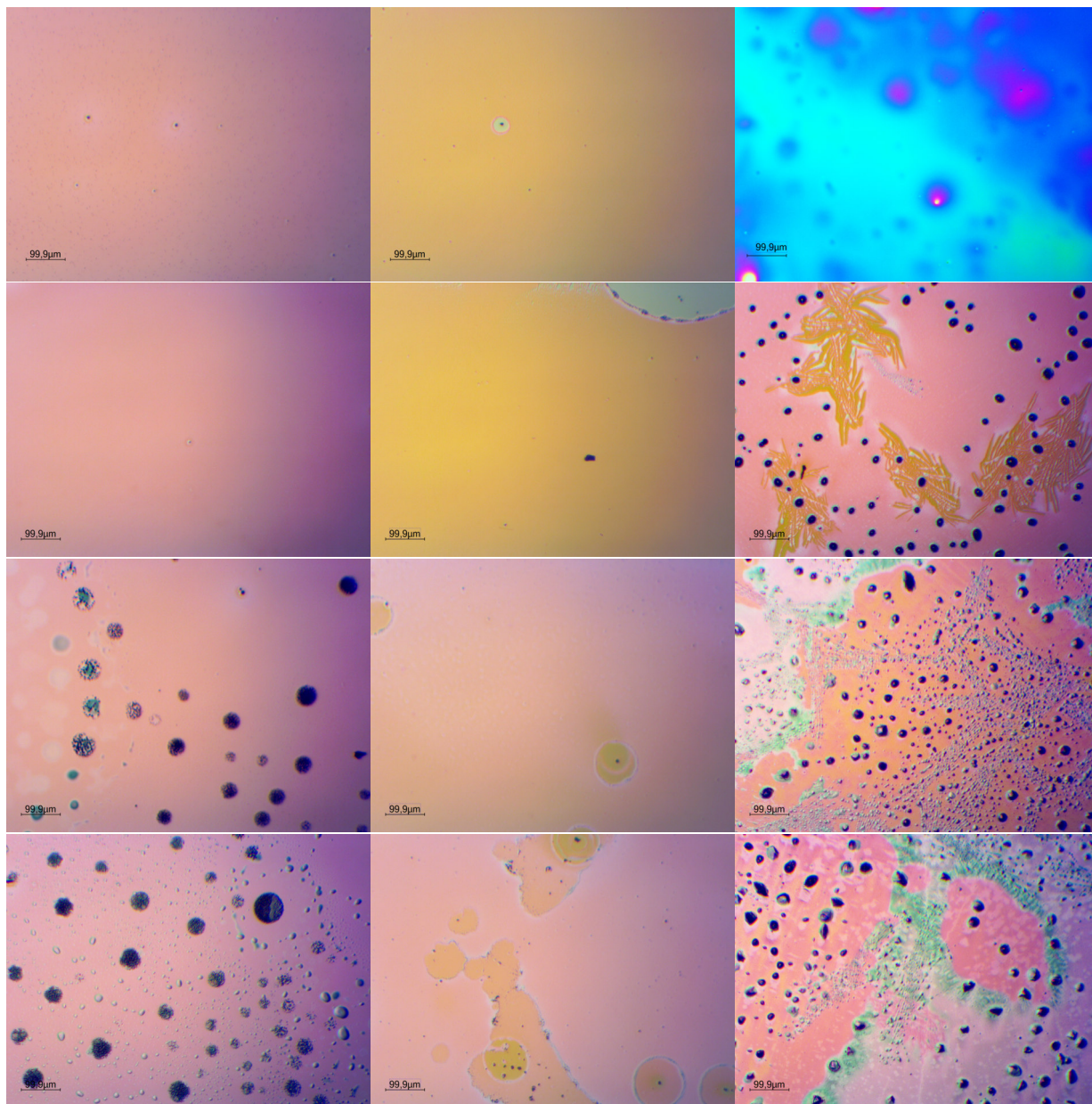


Abbildung 6.99.: Mikroskopische Aufnahmen eines mit $(\text{NH}_4)_2[\text{MoS}_4]$ **48** (links), $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** (mitte) und $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^t\text{Bu})_2]$ **45** (rechts) beschichteten SiO_2/Si -Wafer vor dem Temper-Prozess (1. Zeile), nach einfachem (2. Zeile), zweifachen (3. Zeile) und dreifachen (4. Zeile) Beschichtungs- und Temper-Prozess (450°C für 30 Minuten, nach jeweils letzter Beschichtung 90-minütiger Temper-Prozess bei 600°C).

Die Abhängigkeit der Schichtqualität von der Anzahl an Beschichtungs- und Zersetzungsprozessen der MoS_2 -Präkursoren $(\text{NH}_4)_2[\text{MoS}_4]$ **48**, $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** und $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^t\text{Bu})_2]$ **45** wurde untersucht. Dazu wurden dreimal nacheinander SiO_2/Si -Wafer mit der entsprechenden Präkursor-Lösung beschichtet und anschließend in einem dreißigstündigen Temper-Prozess bei 450°C zersetzt. Nach den entsprechenden Beschichtungen wurden alle beschichteten Substrate für 90 Minuten bei 600°C behandelt.

Auf eine UV-Behandlung zwischen den verschiedenen Beschichtungsprozessen wurde verzichtet, da durch den hohen Energieeintrag der UV-Behandlung eine Reaktion des MoS₂ mit Luftsauerstoff zu MoO₃ wahrscheinlich war. (NH₄)₂[MoS₄] **48** wurde aus einem Lösungsmittelgemisch aus DMF:*n*-Butylamin:2-Aminoethanol (4.5:4.5:1),^[155] [Mo(S₂CS^tBu)₄] **43** und [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu)₂] **45** aus reinem 1,2-Dichlorethan auf SiO₂/Si-Wafer aufgetragen.

Die Schichtqualität ist bei allen verwendeten Präkursor-Formulierungen jeweils nach der ersten Beschichtung am besten. Je öfter beschichtet wurde, desto ungleichmäßiger erschienen die erzeugten Schichten nach dem *Temper*-Prozess und desto größer ist Anzahl und Größe von MoS₂-Kristallen. In Abbildung 6.99 sind die Stadien der jeweiligen Beschichtungen anhand von mikroskopischen Aufnahmen veranschaulicht. Bei der Beschichtung mit [Mo(S₂CS^tBu)₄] **43** aus 1,2-Dichlorethan können beispielsweise die unterschiedlichen Schichtdicken anhand der Farben erkannt werden. Es kann daher geschlossen werden, dass die Schichtdicke der erzeugten Schicht unter Bildung von Ungleichmäßigkeiten erhöht werden kann.

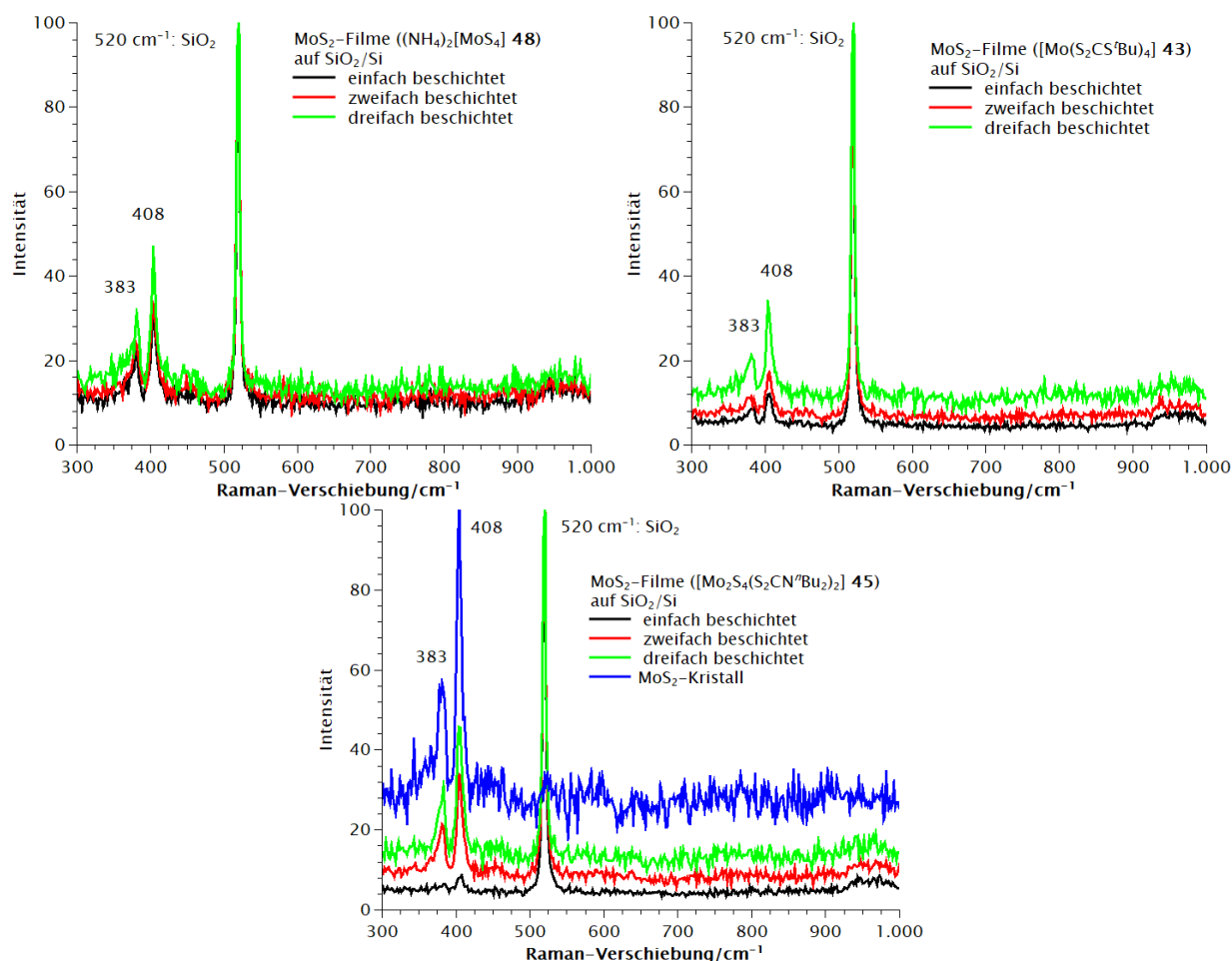


Abbildung 6.100.: Raman-Spektren nach einfacher, zweifacher und dreifacher Beschichtung mit (NH₄)₂[MoS₄] **48**, [Mo(S₂CS^tBu)₄] **43** und [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu)₂] **45** auf SiO₂/Si-Substraten und entsprechender Zahl an *Temper*-Prozessen bei 600 °C sowie einem abschließenden 90-minütigen *Temper*-Prozess bei 600 °C.

Im Fall der Beschichtung mit $(\text{NH}_4)_2[\text{MoS}_4]$ **48** aus einem Lösungsmittelgemisch von DMF:*n*-Butylamin:2-Aminoethanol im Verhältnis 4.5:4.5:1 zeigte sich, dass sich ab der 2. Beschichtung kreisrunde Ansammlungen kleiner Kristalle ausbilden, erkennbar als grauschwarze Kreise. Dies ist wahrscheinlich auf eine ungleichmäßige Benetzung der Präkursor-Lösung auf die vorherige, bereits zu MoS_2 zersetzte Schicht zurückzuführen.

Die Anzahl und Größe dieser Kristallbereiche nimmt aus diesem Grund bei der dritten Beschichtung weiter zu. Ähnlich zu $(\text{NH}_4)_2[\text{MoS}_4]$ **48** verhält es sich bei $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **45**, jedoch mit ungleichmäßig verteilten größeren Kristallen von MoS_2 . Die Anzahl und Größe dieser Kristalle nimmt wiederum im Fall der dritten Beschichtung mit der $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ -Formulierung weiter zu. Dass es sich bei den letztgenannten Kristallen um relativ große MoS_2 -Kristalle handelt, zeigten die *Raman*-spektroskopische Untersuchung. Die Intensität der entsprechenden Signale bei 383 bzw. 408 cm^{-1} nehmen im Vergleich zu dem SiO_2 -Signal bei 520 cm^{-1} zu. Da die Spektren auf das Signal bei 520 cm^{-1} normiert wurden, kann geschlossen werden, dass die Schichtdicke der gebildeten MoS_2 -Schicht zunimmt oder dass der Kristallinitätsgrad von MoS_2 steigt. Im Fall der großen MoS_2 -Kristalle des dreifach mit $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ -Formulierung beschichteten Substrats kann bei der Messung eines großen Kristalls kein Signal bei 520 cm^{-1} beobachtet werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Eindringtiefe des Lasers bei der *Raman*-spektroskopischen Untersuchung nicht auf die SiO_2 -Oberfläche durchdringt.

Wie mit diesem Experiment gezeigt werden konnte, eignet sich ein Vorgehen bei dem abwechselnd beschichtet und thermisch zersetzt wird, nicht zur Darstellung qualitativ einheitlicher, defektfreier MoS_2 -Schichten. Vielmehr werden abhängig von der Anzahl der Beschichtungen und Zersetzungen große MoS_2 -Kristalle gebildet. Zukünftige Untersuchungen der MoS_2 -Präkursoren $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **45** und $(\text{NH}_4)_2[\text{MoS}_4]$ **48** könnten sich daher mit dem Ziel der Darstellung großer MoS_2 -Kristalle beschäftigen.

6.11. Versuche zur Zersetzung von MoS_2 -Präkursoren mit grünem Laserlicht

In einer Kooperation mit REINHARDT und DURBACH aus der Arbeitsgruppe HAMPP wurde die Zersetzung von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** oder $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **45** beschichteter SiO_2/Si , Quarzglas- sowie Polycarbonat-Substraten mithilfe von linear polarisiertem Laserlicht (532 nm Wellenlänge, frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser) untersucht. Hier werden aufgrund der andauernden Untersuchung von DURBACH keine exakten Werte zu Pulsenergien bzw. Fluenzen beschrieben.

Mit $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** bzw. $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **45** beschichtete Substrate wurden mit linear polarisiertem Laserlicht in abgegrenzten Feldern mit verschiedenen Fluenzen behandelt. Die Fluenz kann in diesem Fall als Energie pro Flächeneinheit definiert werden. Dadurch konnten verschiedene Zersetzungsgrade, von vollständiger Zersetzung der Präkursoren und Angriff der SiO_2 -Oberfläche bei hoher Fluenz bis zur unveränderten Schicht beobachtet werden. In Abbildung 6.101 ist deutlich der Zersetzungsgrad der Präkursorschichten zu erkennen.

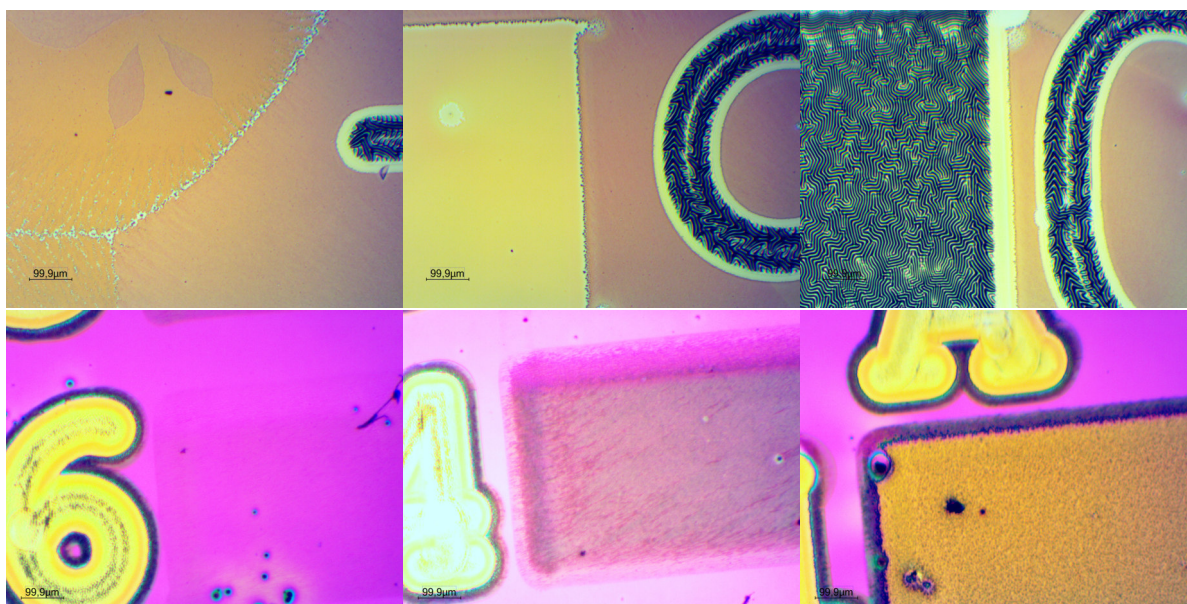


Abbildung 6.101.: Mikroskopische Aufnahmen eines mit $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** und $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **45** beschichteten SiO_2/Si -Wafer nach der Laser-Behandlung, obere Reihe (**43**, ansteigende Fluenz); links: ohne sichtbare Veränderung; mitte: mit sichtbarer Zersetzung der $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ -Schicht; rechts: mit sichtbarer Veränderung der SiO_2 -Oberfläche; untere Reihe (**45**, abnehmende Fluenz): links: beginnende Zersetzung des Präkursors ;mitte: Ausbildung von *LIPSS* ;rechts: Zersetzung von $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **45** zu MoS_2 -Partikeln.

Besonders die SiO_2/Si -Substrate, die mit $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **45** beschichtet wurden, zeigten bei mittlerer Fluenz sogenannte *LIPSS* (engl. *laser induced periodic surface structures*), also einer laser-induzierten periodischen Oberflächenstruktur in Form von parallel angeordneten Strängen (vgl. rechte mikroskopische Aufnahme in Abbildung 6.102). Solche Strukturen wurden erstmals 1965 durch Behandlung von Halbleitern mit einem linear polarisierten Rubinlaser beobachtet und sind seither von großem Interesse für die Forschung.^[306–308]

Durch Lösen der Oberflächenstrukturen in Chloroform und anschließender NMR-spektroskopischer Untersuchung konnte gezeigt werden, dass es sich hierbei nicht um MoS_2 , sondern um eine Strukturierung des Präkursors handelt. Weiterhin konnte in *Raman*-spektroskopischen Untersuchungen keine Signale bei 383 und 408 cm^{-1} beobachtet werden, die eine Bildung von MoS_2 nahelegen. Die Oberflächenstruktur wurde von dem grünen Laser, der zur Anregung der *Raman*-Streuung benutzt wurde, zerstört. Diese Oberflächenstrukturierung befindet sich unter weiterer Untersuchung und wird hier nicht weiter vorgestellt.

Die Felder, die mit schwacher Fluenz behandelt wurden, zeigten keine optische Veränderung und erscheinen weiterhin als Präkursor-Schicht. Im Gegensatz dazu zeigen Felder, die mit hohen Fluenzen bestrahlt wurden eine komplette Zersetzung des Präkursors sowie eine Strukturierung der SiO_2 -Oberfläche (vgl. Abbildung 6.101, rechts oben), wie sie bereits von der Arbeitsgruppe HAMPP beobachtet wurde.^[309]

In beiden Fällen konnte kein MoS_2 nachgewiesen werden. Die Strahlungsenergie des Lasers sollte daher so gewählt werden, dass sie stark genug ist, um die MoS_2 -Präkursoren zu zersetzen ohne dass die SiO_2 -Oberfläche verändert wird. Dies wird mit mittleren Fluenzen erreicht. Weiterhin zeigten *Raman*-spektroskopische Untersuchungen von Feldern, die mit hohen Fluenzen behandelt wurden, sehr schwache Signale bei 383 und 408 cm^{-1} , die für eine Bildung von MoS_2 -Partikeln sprechen würden (vgl. Abbildung 6.103).

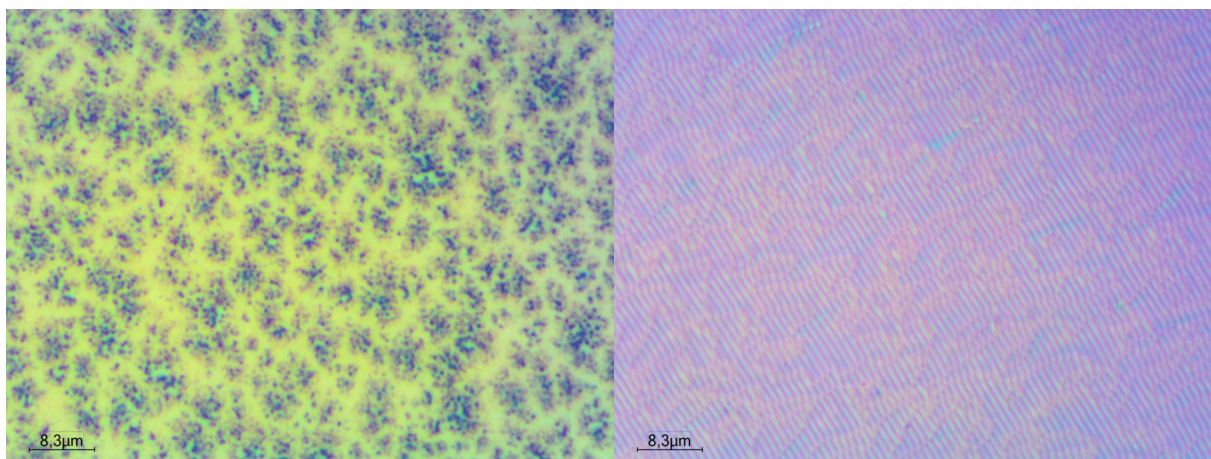


Abbildung 6.102.: Mikroskopische Aufnahmen von mit $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **45** beschichteten SiO_2/Si -Wafer nach der Laser-Behandlung; Links: vollständige Zersetzung des Präkursors; Rechts: Ausbildung von *LIPSS*.

Diese Experimente wurden in analoger Weise auch mit Quarzglas- und Polycarbonat-Substraten durchgeführt. Die Beschichtung der Polycarbonat-Substrate war trotz des gegenüber 1,2-Dichlorethan instabilen Polycarbonats bei zügiger Durchführung des *Spincoating*-Prozesses möglich. Allerdings wurden die Experimente mit diesem Substrat nicht fortgeführt, da das Polycarbonat-Substrat nicht stabil gegenüber der Laserbehandlung war und zu massiver Zersetzung des Substrats selbst führte. Polycarbonat-Substrate scheiden insofern als Kandidaten für Laserbehandlungen dieser Art aus.

Die Quarzglas-Substrate wurden jedoch erfolgreich mit den beiden MoS_2 -Präkursoren **43** und **45** beschichtet und in analoger Weise zu den SiO_2 -Substraten mit linear polarisiertem Laserpuls behandelt. Die Schichtqualitäten auf den Quarzglas-Substraten waren jedoch aufgrund von Kristallisationstendenzen im Vergleich zu den SiO_2 -Substraten deutlich geringer, besonders im Fall von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}'\text{Bu})_4]$ **43**. Abbildung 6.104 zeigt die zersetzten Felder auf den beschichteten Quarzglas-Substraten. Dabei können die mit linear polarisierten Laserpulsen behandelten Felder als graue-Schichten beobachtet werden.

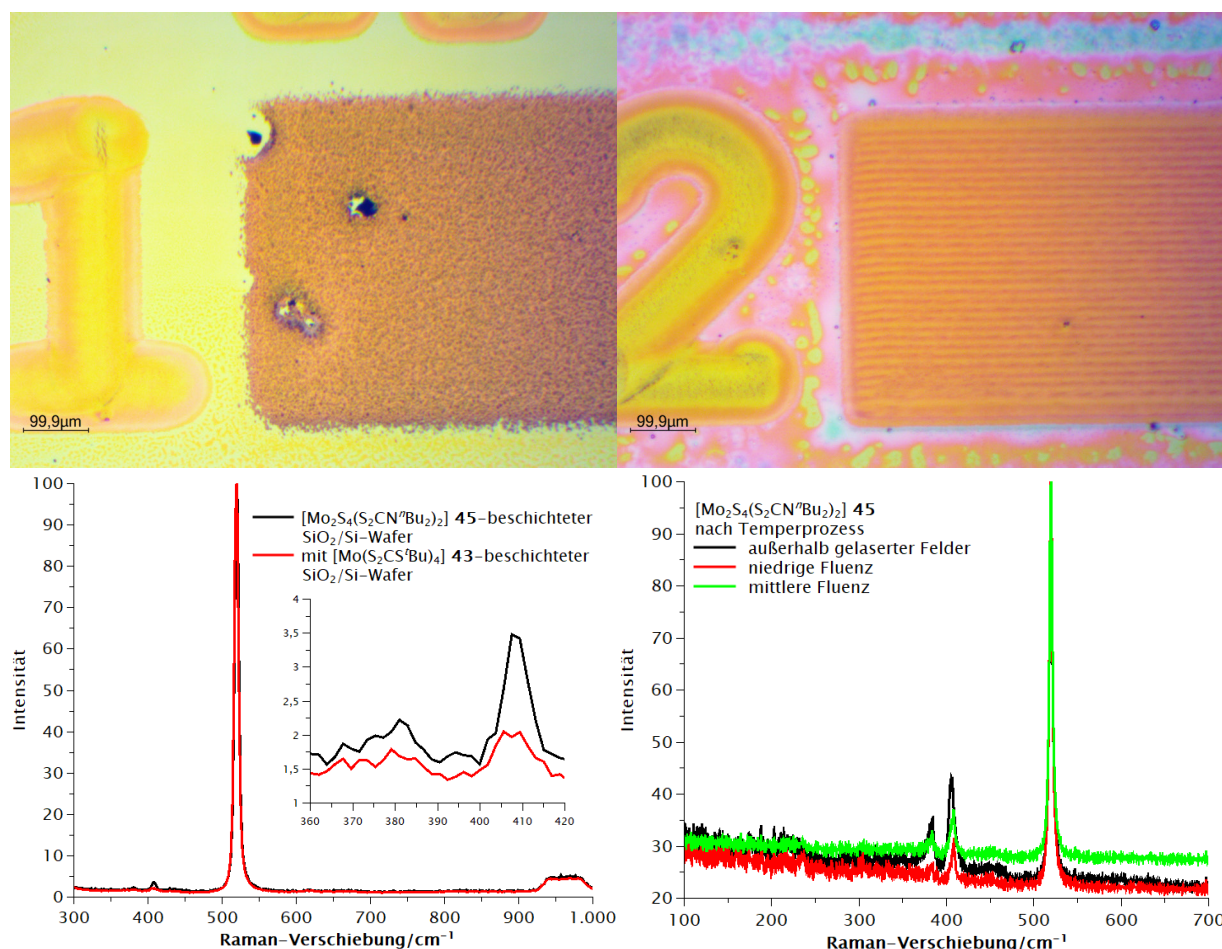


Abbildung 6.103.: obere Reihe: Mikroskopische Aufnahmen von mit [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu)₂] 45 beschichteten SiO₂/Si-Substraten nach Laser-Behandlung und *Temper*-Prozess in Ar/H₂ (5% H₂) bei 450°C getempert (oben); *Raman*-Spektren von mit [Mo(S₂CS^tBu)₄] 43 bzw. [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu)₂] 45 beschichteten SiO₂/Si-Wafern nach Laserbehandlung mit hohen Fluenzen (unten links) bzw. nach dem *Temper*-Prozess bei 450°C in Ar/H₂ (5% H₂) (unten rechts).

In *Raman*-spektroskopischen Untersuchungen ist die Bildung von MoS₂ gut zu beobachten. Da es sich bei Quarzglas um ein transparentes Material handelt, sind diese Ergebnisse nicht direkt mit den Ergebnissen der Zersetzung der Präkursoren auf SiO₂/Si-Substraten zu vergleichen. So sind in Feldern, die mit niedriger Fluenz behandelt wurden, Signale bei 560 und 970 cm⁻¹ zu beobachten, die Signalen von unzersetzten Schichten außerhalb der behandelten Feldern entsprechen und daher dem Präkursor [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu)₂] 45 zuzuordnen sind. Selbiges gilt für die Signale bei 527, 960 und 983 cm⁻¹ im Fall von mit [Mo(S₂CS^tBu)₄] 43 beschichteten Substrat. Weiterhin ist zu beobachten, dass die Intensität der Signale, die den Präkursoren zugeordnet werden kann, bei steigender Fluenz kleiner werden und sich Signale bei 383 und 408 cm⁻¹ bilden, die MoS₂ zugeordnet werden können. Dabei zeigen die Felder, die mit mittleren Fluenzen behandelt wurden die höchsten Intensitäten der MoS₂-Signale. Bei weiter ansteigender Fluenz nimmt die Intensität der MoS₂-Banden wieder ab.

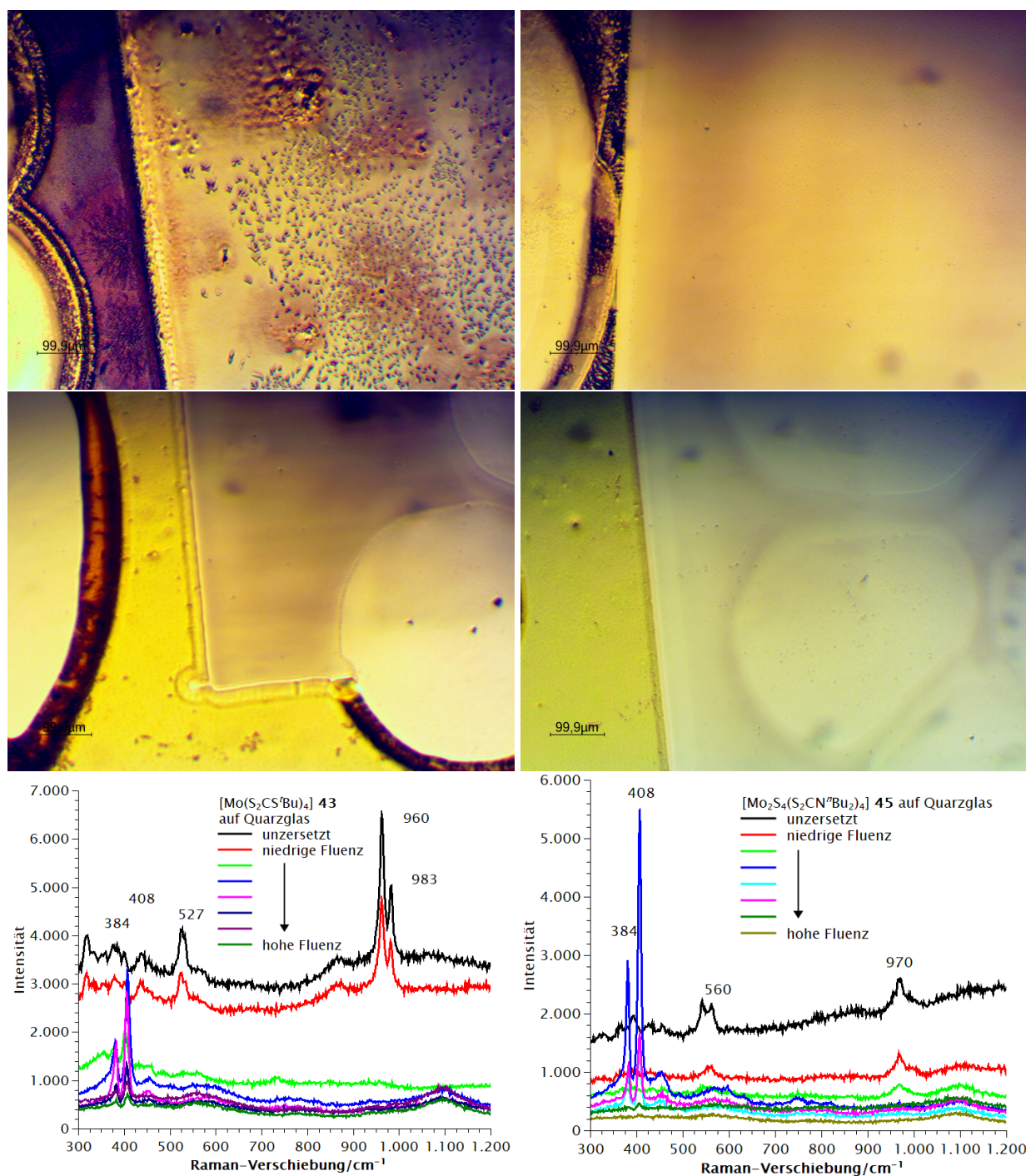


Abbildung 6.104.: Mikroskopische Aufnahmen eines mit $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}'\text{Bu})_4]$ 43 (obere Reihe) und $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}'\text{Bu})_2]$ 45 (mittlere Reihe) beschichtete Quarzglas-Substrate nach dem Laser-Prozess mit steigender Fluenz von links nach rechts sowie Raman-Spektren (untere Reihe) .

Dies lässt die Vermutung zu, dass es für die Bildung von MoS_2 durch Behandlung mit linear polarisiertem Laser eine optimale Fluenz im mittleren Bereich gibt. Weiterhin wäre es auch vorstellbar, dass Laserlicht den kristallinen Charakter von bereits gebildetem MoS_2 verändert, wie es bereits von JAGMINAS *et al.* diskutiert wurde.^[310]

6.12. Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass MoS₂-Präkursoren wie (NH₄)₂[MoS₄] **48**, [Mo(S₂CS^tBu)₄] **43** und [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu)₂] **45** dazu genutzt werden können MoS₂-Filme auf SiO₂/Si-Substraten mittels *Spincoating*-Prozess mit anschließender thermischer Zersetzung bei 600 °C darzustellen. Ionische MoS₂-Präkursoren benötigen aufgrund des salzartigen Charakters sehr polare Lösungsmittel/Lösungsmittelgemische, um eine gleichmäßige Schichtbildung auf dem Substrat zu realisieren. Die untersuchten Neutralkomplexe konnten aufgrund ihrer guten Lösungseigenschaften in einer Vielzahl gängiger Lösungsmittel zur Darstellung von Filmen auf SiO₂/Si-Substrate eingesetzt werden. Dabei zeigten die Auftragungen aus 1,2-Dichlorethan in vielen Fällen die besten Eigenschaften. Weiterhin zeigten die Komplexe [Mo(S₂CS^tBu)₄] **43** und [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu)₂] **45** die geringsten Kristallisationstendenzen und das gleichmäßigste Schichtbildungsverhalten.

Die thermischen Zersetzungen wurden auf einer heißen Platte - meist in einem einstündigen *Annealing*-Verfahren bei 600 °C - unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, um eine Oxidationsreaktion des gebildeten MoS₂ zu MoO₃ zu verhindern. Ein zweiter *Temper*-Prozess bei ca. 1000 °C in einer Schwefelatmosphäre sorgte in der Regel für einen höheren Kristallisationsgrad. Dies äußerte sich in intensiveren MoS₂-Banden bei *Raman*-spektroskopischen Untersuchungen von mit [Mo(S₂CS^tBu)₄] **43** und [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu)₂] **45** beschichteten SiO₂/Si-Substraten nach der Zersetzung. Hierbei kam es allerdings ebenso zu der Bildung von SiS₂-Kristallen, die sich auf der Oberfläche der Substrate niederschlug. Mittels *Raman*-Spektroskopie konnte in vielen Fällen MoS₂ anhand der für MoS₂-typischen Signale bei ca. 383 und 408 cm⁻¹ nachgewiesen werden. Weiterhin konnten in einem Kooperationsprojekt mit der Arbeitsgruppe HAMPP bei Zersetzungsexperimenten ausgehend von [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu)₂] **45** mit linear polarisiertem Laserlicht laserinduzierte periodische Oberflächenstrukturen (sog. *LIPSS*) auf beschichteten SiO₂/Si-Wafern beobachtet werden. *Raman*-spektroskopische Untersuchungen geben Hinweise darauf, dass diese *LIPSS* aus der Präkursorverbindung bestehen. Die Entstehung und Untersuchung dieser Strukturen sind weiterhin Gegenstand aktueller Forschung.

IV. Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung eines lösungsbasierten Herstellungsprozesses von Metallsulfid-Halbleitermaterialien wie MoS_2 durch thermische Zersetzung geeigneter Präkursoren. Dithiocarbamate und Trithiocarbonate zeigen sowohl als anionischer Baustein in ionischen Flüssigkeiten (IL), als auch als Liganden in Metall-Komplexen großes Potential bei der Extraktion von Metallen sowie der Synthese von Halbleitermaterialien. Aus diesem Grund wurde diese weitgehend unbekannte Verbindungsklasse in dieser Arbeit untersucht.

In Kapitel 1 wurde die Darstellung und Charakterisierung von potentiellen ionischen Flüssigkeiten auf Basis von Dialkyl- und Monoalkyldithiocarbat-Anionen vorgestellt (Abbildung 1.1).

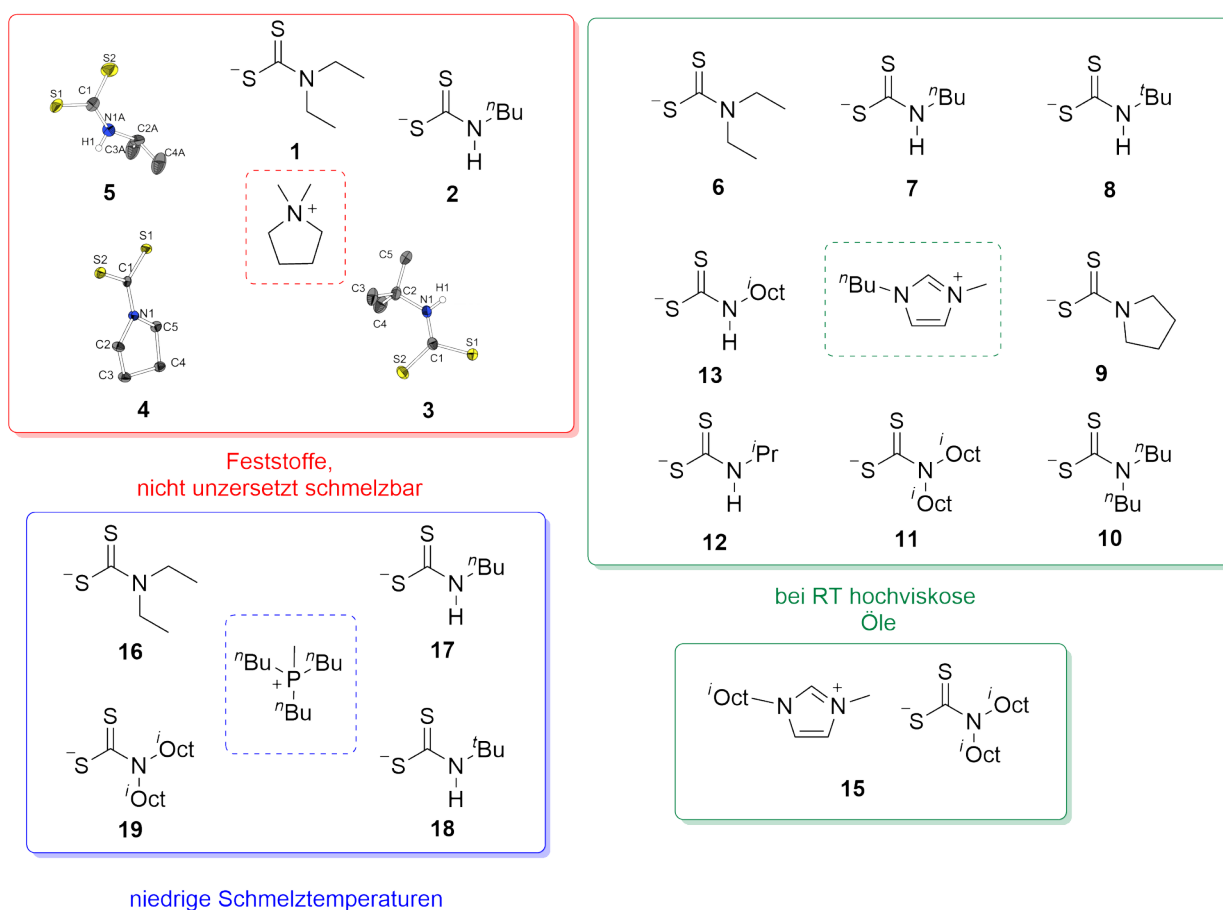
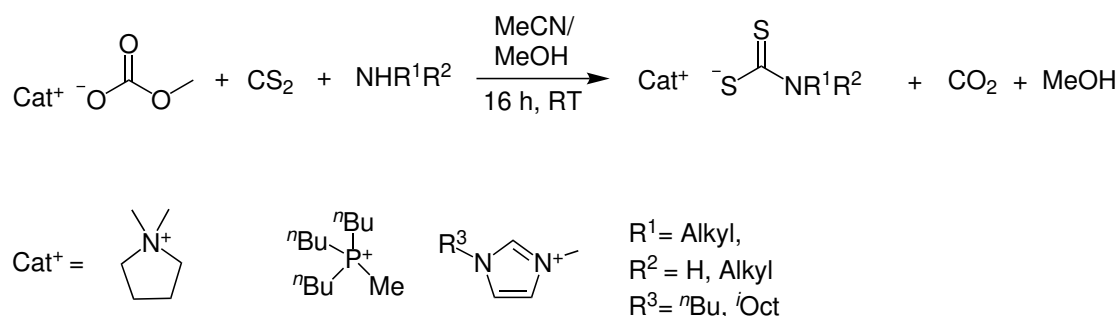


Abbildung 1.1.: Übersicht der in dieser Arbeit synthetisierten ILs mit Dithiocarbat-Anion.

Die Darstellung dieser potentiellen ILs gelang durch Umsetzung von Methylcarbonat-Salzen mit sekundären bzw. primären Aminen und Kohlenstoffdisulfid nach Schema 1.1.



Schema 1.1: Darstellung der in dieser Arbeit vorgestellten ionischen Flüssigkeiten.

Die Reaktionen wurden mit verschiedenen primären Aminen ($n\text{BuNH}_2$, $t\text{BuNH}_2$, $i\text{PrNH}_2$, $i\text{OctNH}_2$), sekundären Aminen (Et_2NH , $n\text{Bu}_2\text{NH}$, Pyrrolidin (Pyr), $i\text{Oct}_2\text{NH}$) und den Methylcarbonaten bzw. Carboxylaten mit den Kationen Dimethylpyrrolidinium (DMPyr), 1- n -Butyl-3-methylimidazolium (BMIM), 1-(2-Ethylhexyl)-3-methylimidazolium (EHMIM) und Tri- n -butylmethylphosphonium ($\text{P}^n\text{Bu}_3\text{Me}$) durchgeführt. Aus diesen Reaktionen wurden die Verbindungen **1 - 13**, **15 - 19** erhalten, wobei die Ausbeuten über 80% lagen.

Alle Salze wurden mittels ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR-Spektroskopie, Elementaranalytik und hochauflöser ESI-Massenspektrometrie untersucht. Von den Verbindungen **1 - 3**, **6 - 8** und **16 - 18** wurden thermogravimetrische Analysen angefertigt (Tabelle 1.1). Bei den Schmelz- und Zersetzungstemperaturen zeigte sich kein signifikanter Unterschied zwischen vergleichbaren Monoalkyl- und Dialkyldithiocarbamaten. Vielmehr sind die thermischen Eigenschaften von der Wahl des Kations abhängig. Die Verbindungen mit Dimethylpyrrolidinium-Kation liegen bei Raumtemperatur stets als Feststoffe vor und schmelzen nicht unter 100°C , wohingegen die Verbindungen mit Tri- n -butylphosphonium-Kation niedrigschmelzend sind und die Verbindungen mit 1-Butyl-3-methylimidazolium-Kation bei Raumtemperatur als viskose Öle vorliegen.

Tabelle 1.1.: Ergebnisse der TGA und SDTA mit Zersetzungstemperatur (3%-Abbau), max. Abbaugeschwindigkeit T_{MA} , Gesamtmasseabbau M_{ges} , $T_{\text{M(Onset)}}$ und $T_{\text{D(Onset)}}$ von **1, 2, 3, 6, 7, 8, 16, 17** und **18**.

	3%-Abbau	T_{MA}	M_{ges}	$T_{\text{M(Onset)}}$	$T_{\text{D(Onset)}}$
	$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{C}$	%	$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{C}$
DMPyr[S_2CNEt_2] 1	143	245	100	102	155
DMPyr[$\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu}$] 2	151	174	100	-	142
DMPyr[$\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu}$] 3	146	167	100	-	154
BMIM[S_2CNEt_2] 6	180	211	99	-	176
BMIM[$\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu}$] 7	174	266	99	-	167
BMIM[$\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu}$] 8	137	183	97	-	148
$\text{P}^n\text{Bu}_3\text{Me}$ [S_2CNEt_2] 16	204	246	98	29	226
$\text{P}^n\text{Bu}_3\text{Me}$ [$\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu}$] 17	205	255/417	95	50	242
$\text{P}^n\text{Bu}_3\text{Me}$ [$\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu}$] 18	154	184/284	98	85	154

Von DMPyr[S₂CNH^tBu] **3**, DMPyr[S₂CPyr] **4** und DMPyr[S₂CNHⁱPr] **5** konnten Einkristallstrukturanalysen durchgeführt werden. Die Anionen der monoalkylierten Dithiocarbamaten **3** und **5** bilden jeweils Wasserstoffstoffbrückenbindungen zwischen der NH-Funktion und einem Schwefelatom der CS₂-Gruppe aus (Abbildung 1.2).

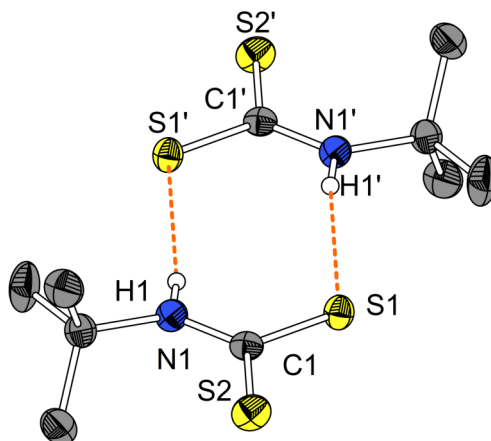
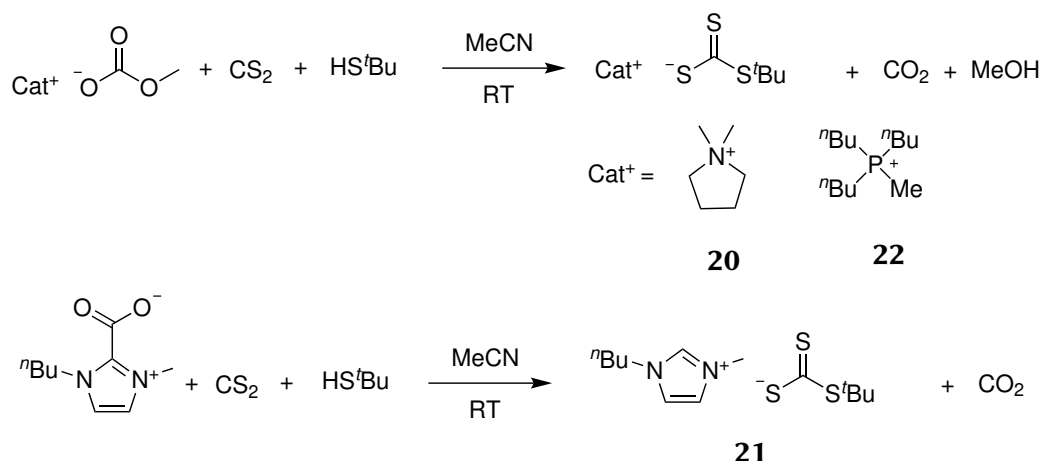


Abbildung 1.2.: Ausbildung von NH-S-Wasserstoffbrückenbindungen am Beispiel von DMPyr[S₂CNH^tBu] **3**.

Weiterhin wurde gezeigt, dass die lipophile, ionische Flüssigkeit EHMIM[S₂CNⁱOct₂] **15** zur Extraktion von Schwermetallionen aus wässrigen Lösung, konkret H[AuCl₄] bzw. HgCl₂, in eine toluolische Phase geeignet ist. Im Fall der Extraktion von Gold genügten bereits geringe Mengen des Extraktionsmittels, um den Goldgehalt der wässrigen Phase von 238 auf 3 $\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ (ppm) zu reduzieren. Eine ESI-MS Speziesanalyse ergab dass im Fall der Extaktion von Gold, Au(III) zum Teil zu Au(I) reduziert wird. Neben Dithiocarbamat-Spezies wurden unter basischen Bedingungen auch lipophile Au(I)-NHC-Komplexe extrahiert..

In Kapitel 2 wurde eine neue Synthesemethode zur Darstellung von ionischen Flüssigkeiten mit *tert*-Butyltrithiocarbonat-Anion analog zur Darstellung der Dithiocarbamat-ILs in Kapitel 1 vorgestellt. Die Synthese erfolgte durch Umsetzung von Methylcarbonatsalzen mit *tert*-Butylthiol und Kohlenstoffdisulfid in Acetonitril.

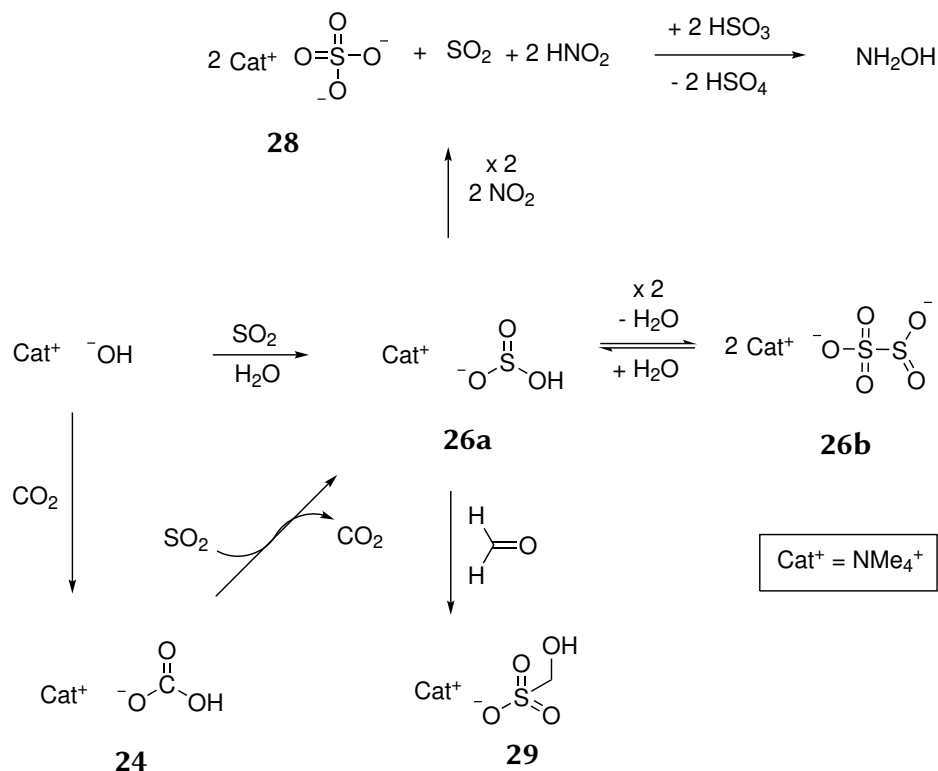


Schema 1.2: Darstellung der Verbindungen DMPyr[S₂CS^tBu] **20**, BMIM[S₂CS^tBu] **21** und PⁿBu₃Me[S₂CS^tBu] **22**.

Diese Reaktionen wurden mit *tert*-Butylthiol und den Methylcarbonaten von Dimethylpyrrolidinium (DMPyr) und Tri-*n*-Butylmethylphosphonium (PⁿBu₃Me) sowie 1-*n*-Butyl-3-methylimidazoliumcarboxylat (BMIM) durchgeführt. Die Verbindungen **20**, **21** und **22** wurden mit Ausbeuten über 90% synthetisiert (Schema 1.2) und mittels ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR-Spektroskopie, Elementaranalytik, thermogravimetrischer Analyse und hochaufgelöster ESI-Massenspektrometrie untersucht. Bei den Schmelz- und Zersetzungstemperaturen zeigte sich wiederum der große Einfluss des Kations. DMPyr[S₂CS^tBu] **20** zeigte eine Schmelztemperatur von 105 °C und eine Zersetzungstemperatur von 147 °C. Die Verbindungen BMIM[S₂CS^tBu] **21** und PⁿBu₃Me[S₂CS^tBu] **22** haben mit Schmelztemperaturen von 50 °C und Zersetzungstemperaturen von 150 °C bzw. 180 °C einen deutlich größeren Temperaturbereich, in denen sie als Flüssigkeiten vorliegen. DMPyrS₂COMe **23** wurde im Rahmen einer Nebenreaktion bei der Darstellung von DMPyr[S₂CS^tBu] **20** in MeOH beobachtet. Eine Reindarstellung der Verbindung DMPyr[S₂COMe] **23** durch eine Umsetzung von DMPyr[S₂COMe] **23** mit Methanol und Kohlenstoffdisulfid war nicht erfolgreich.

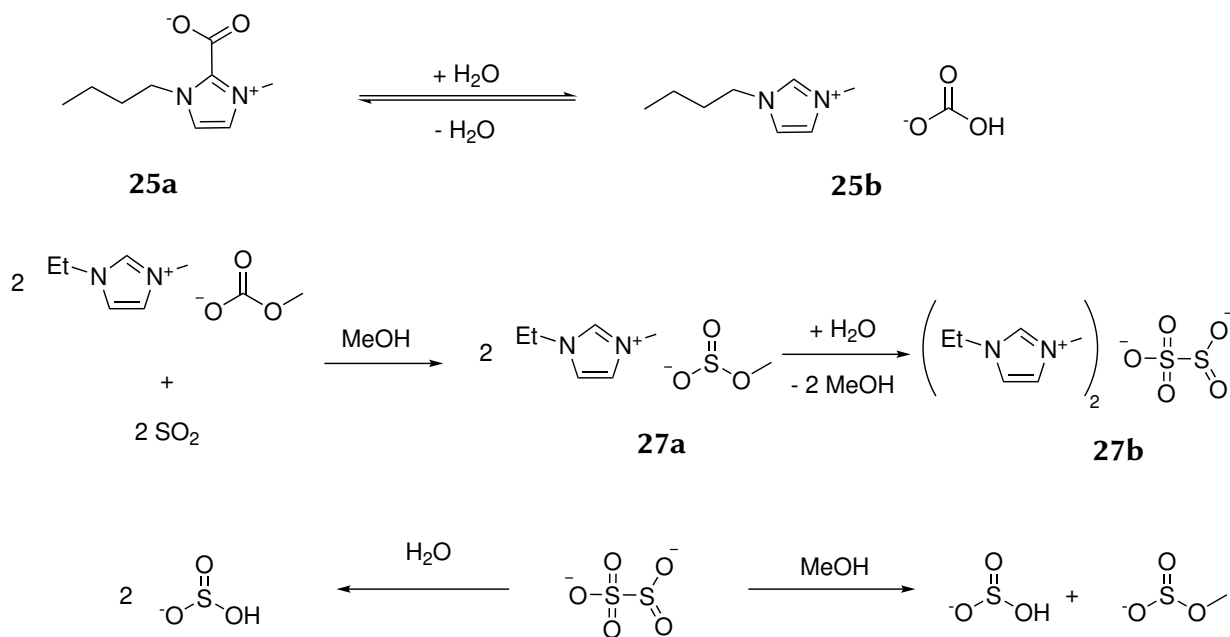
Kapitel 3 stellt einen Exkurs dar, in dem Hydroxide, Hydrogencarbonate und Methylcarbonate typischer IL-Kationen NMe₄⁺, EMIM und BMIM mit reaktiven Gasen zwecks Reinigung belasteter Luft mit Modellkontaminanten SO₂, NO_x und Formaldehyd untersucht wurden. Als Modellkation für die Untersuchung der Anionen-Chemie diente zunächst NMe₄⁺ (Schema 1.3).

Die Reaktivität der Verbindungen geht jeweils von den Anionen aus und basiert auf der Triebkraft, dass die schwächere Säure von der stärkeren aus ihrem Salz vertrieben wird. Eine Ausnahme davon ist die Reaktion eines Hydrogensulfits mit NO_2 , welche auf Redoxreaktionen fußt.



Schema 1.3: Zusammenfassung der durchgeführten Reaktionen auf Basis des Modell-Kations Tetramethylammonium.

Durch Reaktion von $\text{NMe}_4[\text{OH}]$ mit CO_2 wurde erwartungsgemäß $\text{NMe}_4[\text{HCO}_3]$ **24** gebildet. Eine Reindarstellung von $\text{BMIM}[\text{HCO}_3]$ **25** durch Hydrolyse von BMIM-CO_2 , war hingegen aufgrund von Gleichgewichtsreaktionen von Edukt und Produkt nicht erfolgreich (vgl. Schema 3.24). Durch Reaktion von $\text{NMe}_4[\text{HCO}_3]$ **24** mit SO_2 wurde das Hydrogensulfit **26a** dargestellt, welches durch Trocknung in das entsprechende Disulfit $(\text{NMe}_4)_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ **26b** überführt wurde. Diese Kondensation der Anionen wurde auch am Beispiel der Bildung von $(\text{EMIM})_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ **27b** durch Reaktion $\text{EMIM}[\text{O}_2\text{COMe}]$ mit SO_2 in Methanol nachgewiesen (vgl. Schema 3.24). Dabei bildet sich Methylsulfit $\text{EMIM}[\text{O}_2\text{SOMe}]$ **27a**, das nach Aufarbeitung jedoch nicht quantitativ in das entsprechende Disulfit überführt werden konnte. Die Gleichgewichtsreaktion der Disulfite mit polar und protischen Lösungsmitteln wie Wasser oder Methanol wurde untersucht (vgl. Schema 1.4).



Schema 1.4: Oben: Reaktionsgleichgewicht zwischen BMIM-CO₂ und BMIM[HCO₃] **25**, Mitte: Reaktion von EMIM[O₂COMe] mit SO₂ zu (EMIM)₂[S₂O₅] **27a**, Unten: lösungsmittelabhängige Reaktion des Disulfit-Dianions zu Hydrogensulfit bzw. Methylsulfit.

Die Bildung des Anions [S₂O₅]²⁻ kann bei der Kondensation aus Methylsulfit und Hydrogensulfit beobachtet werden, wie anhand der isolierten Verbindungen (NMe₄)₂[S₂O₅] **26b** und (EMIM)₂[S₂O₅] **27b** gezeigt werden konnte. Die Verbindung (NMe₄)₂[S₂O₅] **26b** wurde thermogravimetrisch untersucht. Anders als Na₂[S₂O₅] spaltet (NMe₄)₂[S₂O₅] **26** kein SO₂ unter Bildung von Sulfit beim Erhitzen ab. Das organische Kation zersetzt sich bei geringeren Temperaturen als das Anion. Von (EMIM)₂[S₂O₅] **27b** konnte die Molekülstruktur im Festkörper aufgeklärt werden (vgl. Abbildung 1.3). Das Disulfit-Dianion ist strukturell mit den Alkalimetallsalzen Na₂[S₂O₅] oder K₂[S₂O₅] identisch.^[219–221]

Die in dieser Arbeit untersuchte Anionenchemie könnte in einem SILP-basierten Luftreinigungssystem Anwendung finden, mit dem gesundheitsschädliche Gase aus der Umluft in urbanen Gebäuden entfernt werden könnten. Auf diesem Wege könnte mit Schadgasen wie SO₂, NO_x und Formaldehyd verunreinigte Luft aufbereitet werden. Da die Reaktionen pH-abhängig sind, könnte durch einen zugegebenen Indikator überprüft werden, inwieweit die Kapazität des Systems aufgebraucht ist oder ob durch eine saure Rückreaktion wieder Schadstoffe, wie Formaldehyd oder SO₂ freigesetzt werden.

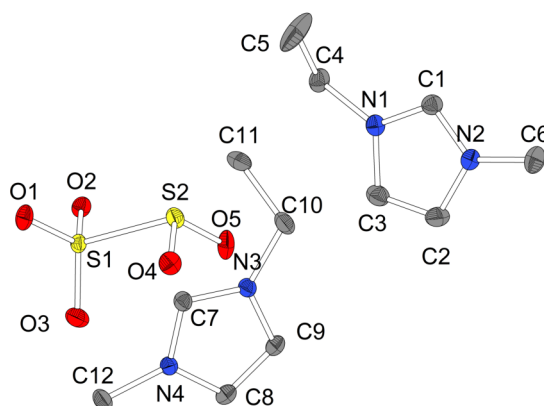
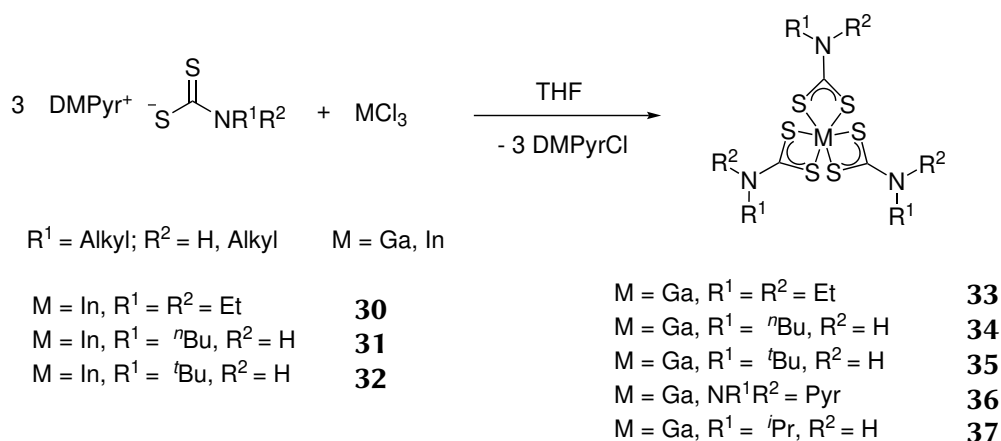


Abbildung 1.3.: Molekülstruktur von (EMIM)₂[S₂O₅] **27b** im Festkörper. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet.

In Kapitel 4 wurde die Darstellung von Indium- und Gallium-Komplexen mit Dialkyl- und Monoalkyldithiocarbamat-Liganden über eine Salzmetathese-Reaktion in THF ausgehend von den entsprechenden Dimethylpyrrolidiniumsalzen vorgestellt (vgl. Schema 1.5).



Schema 1.5: Salzmetathese-Reaktion zur Bildung der Dithiocarbamat-Komplexe **30** - **37**.

Es konnte gezeigt werden, dass sich homoleptische Indium- und Gallium-Dithiocarbamate über Salzmetathesereaktionen in Ausbeuten über 80% darstellen lassen. Die Komplexe wurden mittels ¹H-, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Elementaranalytik, thermogravimetrischen Analysen und hochauflösender ESI- oder FD-Massenspektrometrie untersucht. Die konstitutionsisomeren Indium-Komplexe [In(S₂CNHⁿBu)₃] **31** und [In(S₂CNH^tBu)₃] **32** zersetzen sich bei 152 °C bzw. 181 °C im Vergleich zu dem Komplex [In(S₂CNEt₂)₃] **30** (354 °C) bei einer um 202 °C bzw. 173 °C niedrigeren Zersetzungstemperatur, was für die Beschichtung thermisch empfindlicher Substrate mit In₂S₃ relevant sein kann.

Der entsprechende Gallium-Komplex $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **35** zersetzt sich bei 178 °C und damit im Vergleich zu $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ **33** (317 °C) bei einer um 139 °C niedrigeren Temperatur. Ein Vergleich dieser thermogravimetrischen Daten zeigt, dass erst die Bindung eines Monoalkyldithiocarbamat-Anion an ein Metallion die Zersetzungstemperatur herabsetzt (vgl. Abschnitt 1).

Die entsprechenden Indium-Komplexe wurden zusätzlich mittels TGA-MS untersucht, um Rückschlüsse auf den Zersetzungsmechanismus zu ziehen. Die Rückstände der thermogravimetrischen Untersuchungen wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie als M_2S_3 ($\text{M} = \text{In}, \text{Ga}$) identifiziert. Dabei wurden bei den Rückständen ausgehend von $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ **31** und $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **32** oxidische Verunreinigungen in Form von In_2O_3 identifiziert, da die TGA-MS-Analyse nicht unter absolut Sauerstoff-freier Atmosphäre stattfand. In_2S_3 und Ga_2S_3 sind elektronische Halbleiter und potentielle Bausteine für CIGS-Materialien, die als Photovoltaik-Absorber interessant sind.

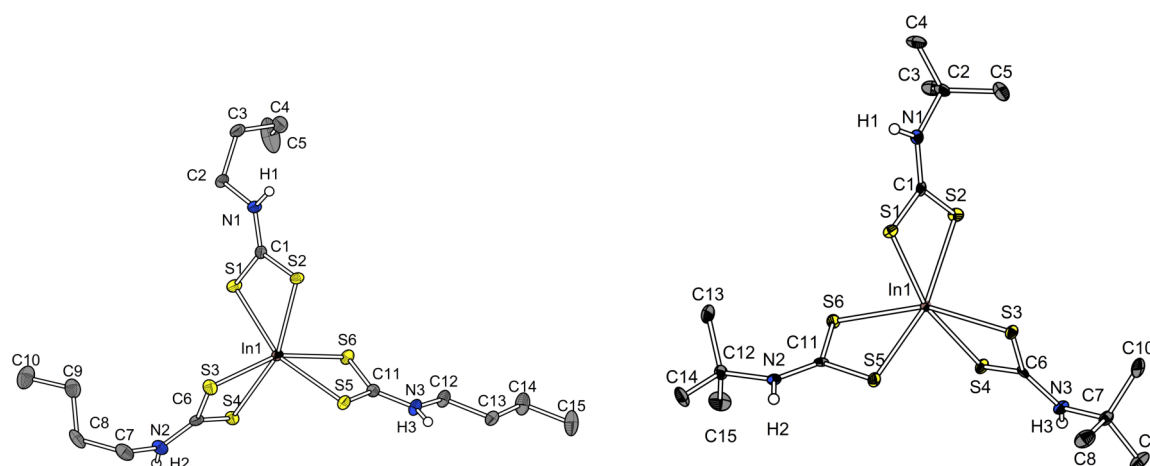


Abbildung 1.4.: Molekülstruktur von $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ **31** (links) und $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **32** (rechts) im Festkörper. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet.

Es konnten erstmalig die Molekülstrukturen in Festkörpern homoleptischer Komplexe mit Monoalkyldithiocarbamat-Ligand in $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ **31** und $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **32** beschrieben werden (Abbildung 1.4). In beiden Kristallstrukturen konnten intermolekulare NH-S-Wasserstoffbrückenbindungen als Strukturgebendes Motiv identifiziert werden. Weiterhin konnte die Molekülstruktur im Festkörper von $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CPyr})_3]$ **36** aufgeklärt werden.

Analoge Salzmetathese-Reaktionen mit Kalium-*tert*-butyltrithiocarbonat zur Bildung von Indium- und Galliumtrithiocarbonat-Komplexen waren hingegen nicht erfolgreich.

In Kapitel 5.1 wurden die Darstellung und Charakterisierung von Molybdän-Komplexen mit schwefelbasierten Liganden vorgestellt. Die Komplexe $[\text{Mo}(\text{S}^t\text{Bu})_4]$ **40**,^[247] $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_4]$ **41**,^[248] $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_4]$ **42**,^[249] $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43**^[100] und $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_2]$ **45**^[249] wurden als potentielle MoS_2 -Präkursoren identifiziert, synthetisiert und bezüglich ihrer konkreten thermischen Eigenschaften als MoS_2 -Präkursoren untersucht. Versuche zur Darstellung von Molybdän-Komplexen mit Monoalkyldithiocarbamat, beispielsweise $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4]$ **46** wurden ebenfalls beschrieben. Eine Übersicht der dargestellten Komplexe ist in Abbildung 1.5 abgebildet.

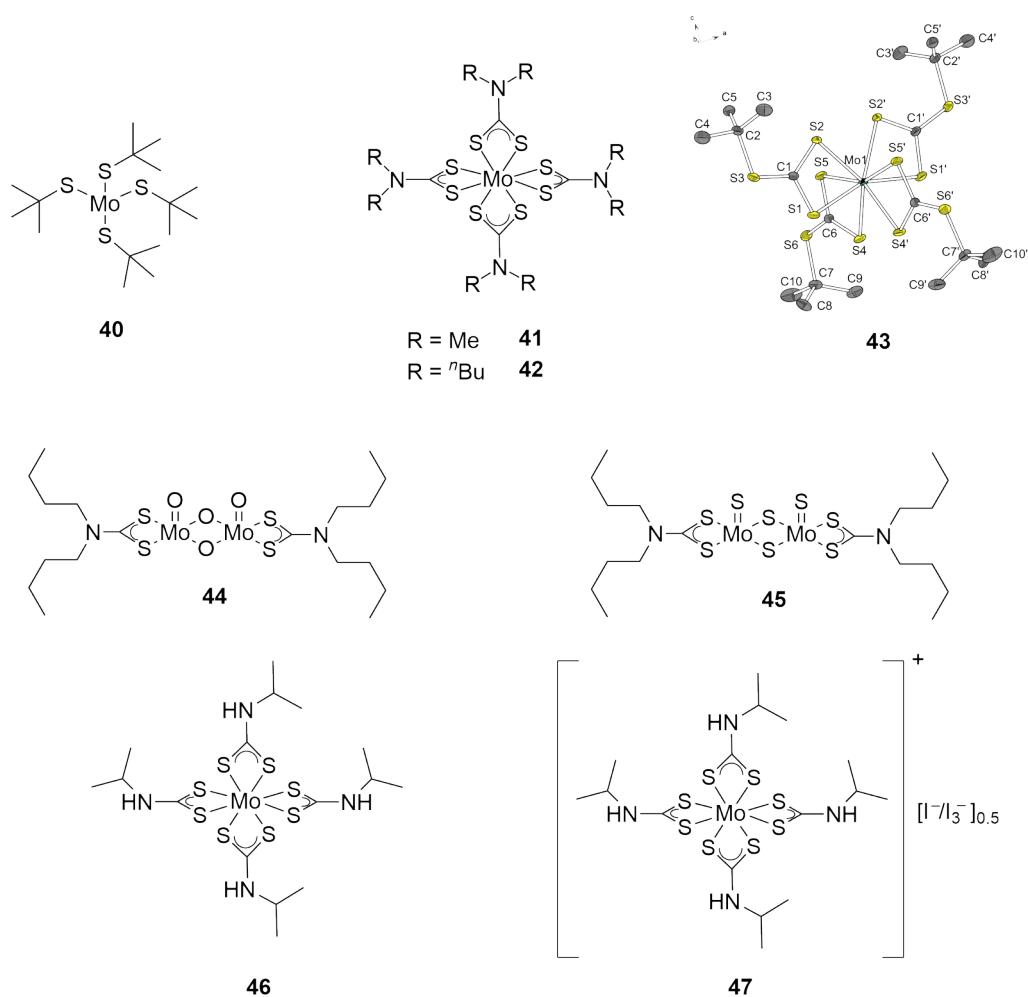


Abbildung 1.5.: Übersicht der in dieser Arbeit untersuchten Molybdän-Komplexe mit schwefelbasierten Liganden.

Der sauerstoffempfindliche Komplex $[\text{Mo}(\text{S}^t\text{Bu})_4]$ **40** wurde nach einer modifizierten Vorschrift in Anlehnung an OTSUKA *et al.* synthetisiert, wobei die Ausbeute im Vergleich zur Literatur durch die Reaktionsführung bei 0 °C von 45% auf 67% gesteigert werden konnte.^[247]

Thermogravimetrische Untersuchungen zeigten eine einstufige Zersetzung beginnend bei 118 °C. Der ermittelte Gesamtmassenabbau stimmt dabei mit 64% gut mit dem theoretischen Massenabbau von 65%, bezogen auf die Bildung von MoS₂, überein. Der nach der TGA erhaltene Rückstand wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht, zeigte aber keine mikrokristallinen Bestandteile von MoS₂ in der Probe.

[Mo(S₂CNMe₂)₄] **41** und [Mo(S₂CNⁿBu₂)₄] **42** stellen luftstabile Dithiocarbamat-Komplexe des Molybdäns dar, welche über die literaturbekannte Reaktion von [Mo(CO)₆] mit dem entsprechenden Tetra-alkylthiuramdisulfid synthetisiert wurden.^[248,249]

Die thermogravimetrischen Untersuchungen zeigten jeweils eine zweistufige Zersetzung, welche bei 248 °C (**41**) bzw. 156 °C (**42**) einsetzen. Der Massenabbau von 72% von [Mo(S₂CNMe₂)₄] **41** stimmt mit dem Wert überein, der bei einer Bildung von MoS₂ (72%) zu erwarten ist. Im Fall von [Mo(S₂CNⁿBu₂)₄] **42** weist der Massenabbau von einer Differenz von 10 Prozentpunkten zum erwarteten Wert der MoS₂-Bildung auf (theoretischer Wert: 82%).

[Mo(S₂CS^tBu)₄] **43** findet in zwei Literaturstellen Erwähnung, welche die Synthese des Komplexes sowie die Charakterisierung mittels optischer und elektronischer Eigenschaften behandeln.^[99,100]

Die Darstellung des Komplexes gelang nach einer modifizierten Vorschrift von SMITH *et al.*, wobei die Ausbeute durch die Reaktionsführung im stark sauren Milieu von 33% auf 70% nach säulenchromatografischer Reinigung erhöht wurde.

In dieser Arbeit konnte zudem erstmals die Festkörperstruktur von [Mo(S₂CS^tBu)₄] **43** im Kristall aufgeklärt werden. Die mit Massenspektrometrie gekoppelte thermogravimetrische Analyse von [Mo(S₂CS^tBu)₄] **43** zeigte einen einstufigen Zersetzungsprozess ab 187 °C. Ein Zersetzungsmechanismus über eine CHUGAEV-Eliminierung ist plausibel. Der Massenabbau entspricht mit 78% dem theoretischen Massenabbau bei Bildung von MoS₂. Die Untersuchung des Rückstands mittels Röntgenpulverdiffraktometrie aus der thermisch zersetzten Probe zeigte Signale, die MoO₃ zugeordnet werden können, was sich wiederum durch eine Kontamination der Atmosphäre im TGA-MS-Experiment mit Spuren von Wasser oder Sauerstoff erklären lässt.

[Mo₂S₄(S₂CNⁿBu₂)₂] **45** wurde über eine zweistufige Synthese nach NEWTON *et al.* und MALIK *et al.* dargestellt, bei der (PyH)₂[MoOCl₅] mit NaS₂CNⁿBu₂ zu [Mo₂O₄(S₂CNⁿBu₂)₂] **44** reagiert und anschließend in einer Reaktion mit P₂S₅ in [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu₂)₂] **45** überführt wird.^[249,261]

Die thermogravimetrische Untersuchung des Komplexes [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu₂)₂] **45** zeigt eine zweistufige Zersetzung ab einer Temperatur von 254 °C, bei der insgesamt 54% der Masse abgebaut werden. Dies stimmt gut mit dem theoretischen Wert von 56% überein, der für die Bildung von MoS₂ ausgehend von Komplex **45** erwartet wird. Es wurde ein Zersetzungsmechanismus über eine CHUGAEV-Eliminierung zu einem Molybdän-Schwefel-Cluster formuliert, der bei erhöhter Temperatur zu MoS₂ reagiert.

Weiterhin wurden Versuche unternommen, Molybdän-Komplexe mit Monoalkyldithiocarbamat-Liganden zu synthetisieren. Dabei wurde $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ mit acht Äquivalenten $\text{Na}[\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr}]$ und vier Äquivalenten Iod umgesetzt, wodurch $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4]$ **46** erhalten wurde. Jedoch bildete sich in einer Nebenreaktion durch einen Überschuss an Iod der oxidierte Komplex $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4][(\text{I})_{0.5}(\text{I}_3)_{0.5}]$ **47**. Die Verbindungen $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4]$ **46** und $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4][(\text{I})_{0.5}(\text{I}_3)_{0.5}]$ **47** konnten nicht voneinander getrennt werden. Verbindung **47** konnte mittels Kristallstrukturanalyse identifiziert werden. Die Molekülstruktur wies Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Triiodid/Iodid-Anionen und den NH-Gruppen des $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4]$ -Kations auf.

In Zusammenarbeit mit BOURI (AG Sundermeyer) wurde die Reaktion von $(\text{PyH})_2[\text{MoOCl}_5]$ mit $\text{Na}[\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Bu}]$ analog der Synthese von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^i\text{Bu})_4]$ **43** untersucht. Dabei bildete sich ein zweikerniger Komplex der Form $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Bu})_2]$. Die Festkörperstruktur konnte röntgenkristallografisch aufgeklärt werden. Die Forschung hinsichtlich der Darstellung und Charakterisierung von Molybdän-Komplexen mit Monoalkyldithiocarbamat-Liganden wird in der eigenen Arbeitsgruppe fortgesetzt.

In Kapitel 5.2 wurden die Darstellung der Tetrathiomolybdate $\text{DMPyr}_2[\text{MoS}_4]$ **49**, $\text{EMIM}_2[\text{MoS}_4]$ **50** und $\text{BMIM}_2[\text{MoS}_4]$ **51**, die Synthese von $\text{DMPyr}_2[\text{MoS}(\text{S}_4)_2]$ **52** ausgehend von $\text{DMPyr}_2[\text{MoS}_4]$ **49** mit elementarem Schwefel sowie eine neue Darstellungsmethode von Tetraselenidomolybdaten vorgestellt (vgl. Abbildung 1.6).

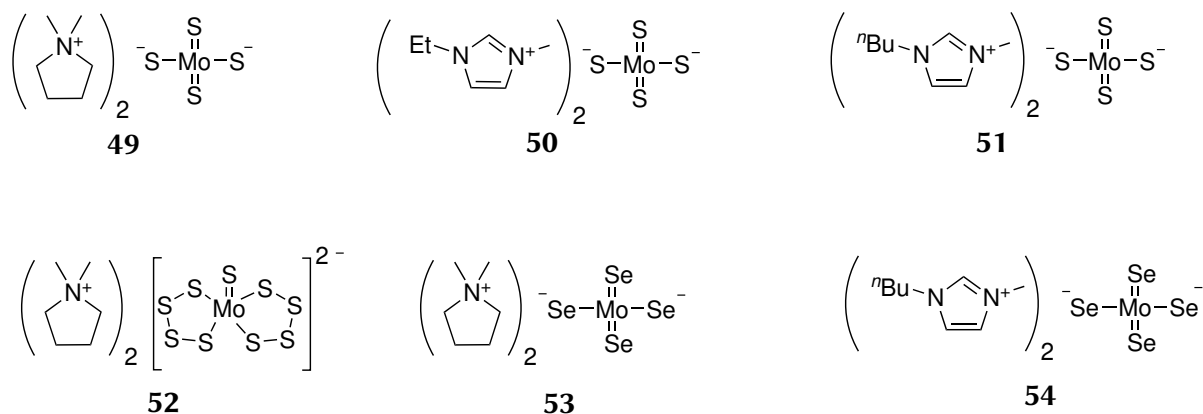


Abbildung 1.6.: Übersicht der in dieser Arbeit synthetisierten Tetrathiomolybdate **48** - **51**, des Bis(tetrasulfido)thiomolybdates **52** und der Tetraselenidomolybdate **53** - **54**.

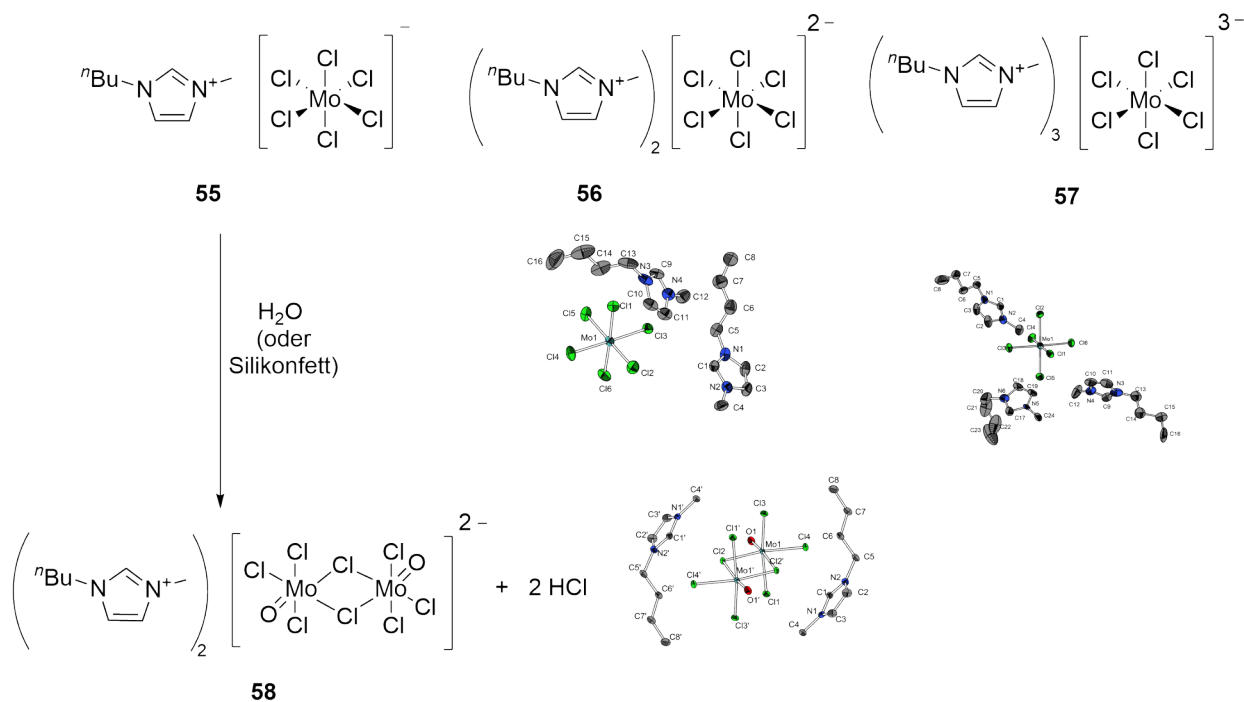
Durch Optimierung der Synthesevorschrift von FINGER konnten $\text{DMPyr}_2[\text{MoS}_4]$ **49**, $\text{EMIM}_2[\text{MoS}_4]$ **50** und $\text{BMIM}_2[\text{MoS}_4]$ **51** in Ausbeuten von über 90% erhalten werden.^[278]

Weiterhin wurden die Molekülstrukturen im Festkörper von $\text{DMPyr}_2[\text{MoS}_4]$ **49** und $\text{EMIM}_2[\text{MoS}_4]$ **50** untersucht, wobei sich die Beobachtung der Struktur von $\text{EMIM}_2[\text{MoS}_4]$ **50** mit den Untersuchungen von FINGER decken.^[217] Die Verbindung $\text{DMPyr}_2[\text{MoS}_4]$ **49** konnte durch Reaktion mit elementarem Schwefel in $\text{DMPyr}_2[\text{MoS}(\text{S}_4)_2]$ **52** überführt und anschließend kristallographisch untersucht werden. Die Struktur des Dianions $[\text{MoS}(\text{S}_4)_2]^{2-}$ ist vergleichbar mit $(\text{NEt}_4)_2[\text{MoS}(\text{S}_4)_2]$, das von COUCOUVANIS *et al.* untersucht wurde.^[279] Untersuchungen der analogen Reaktion mit Tetrathiomolybdaten mit den Kationen NH_4^+ , Me_2NH_2^+ , Bu_2NH_2^+ und BMIM^+ waren hingegen nicht erfolgreich. Dies legt die Vermutung nahe, dass das Dianion $[\text{MoS}(\text{S}_4)_2]^{2-}$ insbesondere durch Anwesenheit von quartären Ammonium-Kationen stabilisiert werden kann. Desweiteren wurde eine Eintopfsynthese aufbauend auf den Arbeiten von WARDLE *et al.* zur Darstellung von Tetraselenidomolybdaten mit organischem Kation vorgestellt.^[285] Dabei wurde im ersten Schritt $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit dem Methylcarbonat bzw. Carboxylat des gewünschten Kations umgesetzt.

Durch die nachfolgende Reaktion mit TMS_2Se konnte das Molybdat in das entsprechende Tetraselenidomolybdat $[\text{MoSe}_4]^{2-}$ überführt werden. Als Kationen wurden DMPyr und BMIM verwendet. Die analytische Charakterisierung erfolgte mittels ^1H - und ^{13}C -, ^{77}Se -NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalytik und stimmen sehr gut mit den Ergebnissen von WARDLE *et al.* überein.^[285] Bei dem sterisch anspruchsvolleren Kation BMIM wurde jedoch ein Öl isoliert, welches in nicht reiner Form vorlag. Die Aufreinigungsmethode sollte optimiert werden, da die Verwendung von sterisch anspruchsvollen Kationen wie BMIM dazu führen könnte, ionische Flüssigkeiten basierend auf dem Tetraselenidomolybdat zu entwickeln. Diese ILs könnten beispielsweise als Präkursoren von ternären Clusterverbindungen oder Halbleitermaterialien Einsatz finden.

Neben den thermischen Zersetzungen sind auch Reaktionen von Molybdän-Komplexen mit guten Abgangsgruppen mit Sulfiden zur Darstellung von MoS_2 denkbar. Aus diesem Grund widmete sich Kapitel 5.3 der Synthese und Charakterisierung der Hexachloridomolybdate $\text{BMIM}[\text{MoCl}_6]$ **55**, $\text{BMIM}_2[\text{MoCl}_6]$ **56** und $\text{BMIM}_3[\text{MoCl}_6]$ **57**. Sie wurden durch Reaktion von BMIMCl mit MoCl_5 , $[\text{MoCl}_4(\text{MeCN})_2]$ bzw. $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$ dargestellt (Schema 1.6).

Die Ausbeuten lagen mit 80% und 99% in einem sehr hohen Bereich. Die Molekülstrukturen im Festkörper von $\text{BMIM}_2[\text{MoCl}_6]$ **56** und $\text{BMIM}_3[\text{MoCl}_6]$ **57** konnten aufgeklärt werden. $\text{BMIM}[\text{MoCl}_6]$ **55** unterlag bei Kristallisationsversuchen einer Hydrolyse oder Metathese durch Kontamination mit H_2O oder Silikonfett, wodurch die Struktur von $\text{BMIM}_2[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]$ **58** aufgeklärt werden konnte.



Schema 1.6: Übersicht der in dieser Arbeit synthetisierten Hexachloridomolybdate inklusive des Hydrolyseproduktes $\text{BMIM}_2[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]$ **58**, dass röntgenkristallographisch identifiziert wurde.

In Kapitel 5.4 wurden Experimente zur Darstellung von MoS_2 vorgestellt. Hierbei wurden die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten molybdänbasierten Präkursoren in temperaturstabilen ionischen Flüssigkeiten thermisch zersetzt, mit Chalkogenolat-ILs oder mit organischen Elektrophilen umgesetzt. Aus diesen Experimenten geht hervor, dass das bei derartigen Reaktionen bei niedrigen Temperaturen (Raumtemperatur bis 300°C) gebildete MoS_2 anfällig für organische Verunreinigungen ist. Daher sind für die Darstellung von reinem MoS_2 Darstellungsmethoden bei hohen Temperaturen vorzuziehen.

Im Anschluss an die Studien zur Synthese und Reaktivität von MoS_2 -Präkursoren wurde untersucht, ob diese mittels *Spincoating* auf SiO_2/Si -Substraten aufgebracht zur Darstellung von MoS_2 -Filmen dienen können (Kapitel 6). Es konnte gezeigt werden, dass $(\text{NH}_4)_2[\text{MoS}_4]$ **48**, $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** und $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **45** dazu genutzt werden können, MoS_2 -Filme auf SiO_2/Si -Substraten mittels *Spincoating*-Prozess mit anschließender thermischer Zersetzung bei 600°C darzustellen (Abbildung 1.7).

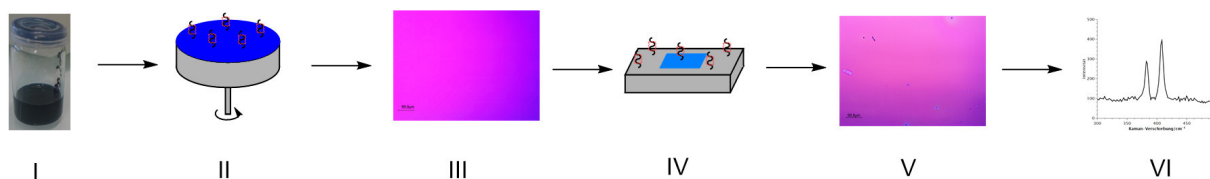


Abbildung 1.7.: Prozess der Darstellung von MoS_2 -Dünnschichten beginnend mit der Synthese der Präkursoren bzw. Präkursorformulierung (I) über die Beschichtung eines Wafers mittels *Spincoating* (II), optische Prüfung der Schichtqualität (III), thermische Zersetzung (IV), optische Prüfung der Schichtqualität nach der thermischen Zersetzung (V) zur Messung von *Raman*-Spektren zum qualitativen Nachweis von MoS_2 (VI).

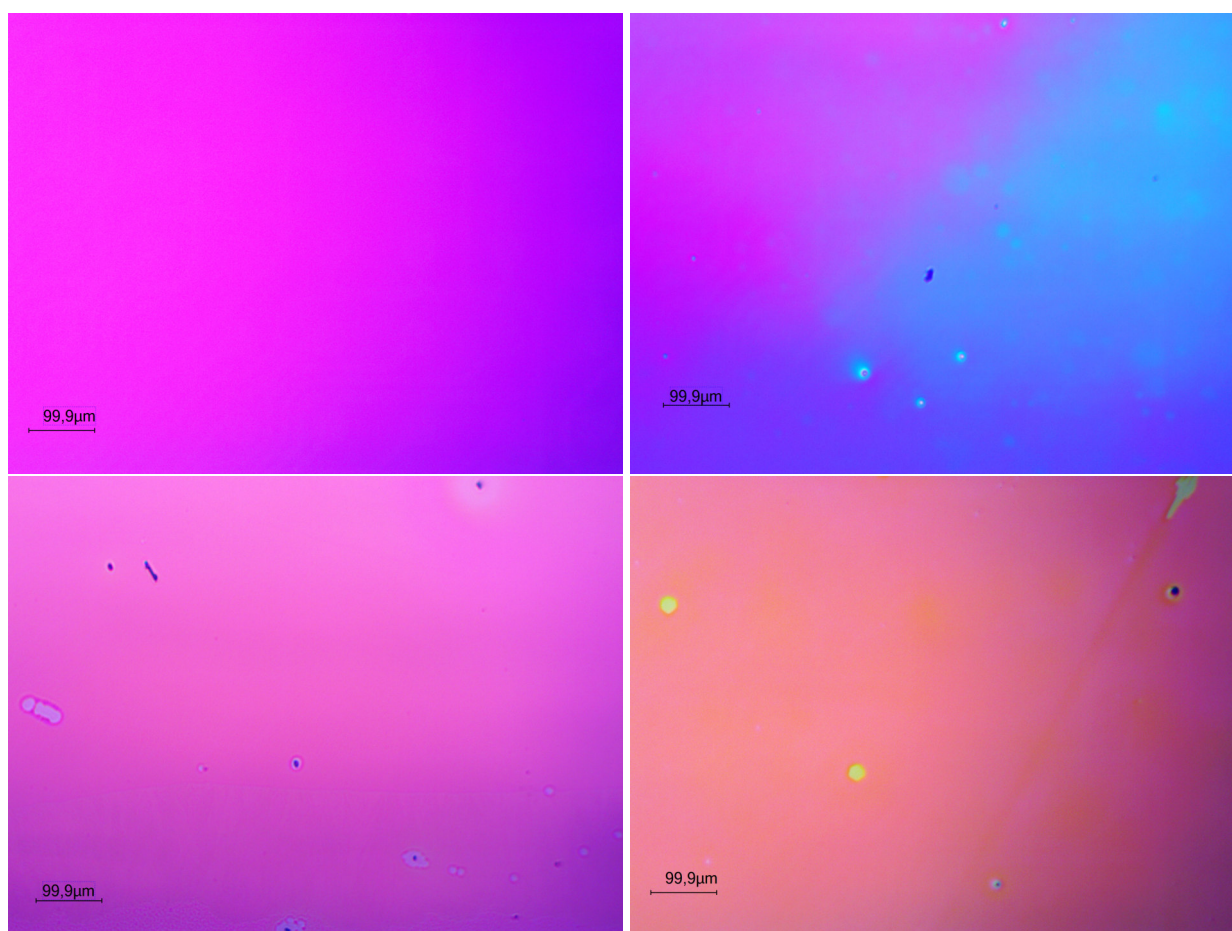


Abbildung 1.8.: Mikroskopische Aufnahmen eines mit $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** (links) und $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^t\text{Bu})_2]$ **45** (rechts) beschichteten SiO_2/Si -Wafers aus einer 1,2-Dichlorethan-Formulierung vor dem *Temper*-Prozess (oben) sowie nach einem einstündigen *Temper*-Prozess bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ (unten).

Die Komplexe $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** und $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **45** zeigten die geringsten Kristallisationstendenzen im Film und dadurch das gleichmäßigste Schichtbildungsverhalten (Abbildung 1.8). Die thermischen Zersetzungen wurden auf einer heißen Platte - meist eine Stunde bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ - unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, um eine Oxidationsreaktion des gebildeten MoS_2 zu MoO_3 zu verhindern. Ein zweiter *Temper*-Prozess bei ca. $1000\text{ }^\circ\text{C}$ in einer Schwefelatmosphäre sorgte in der Regel für einen höheren Kristallisationsgrad. Dies äußerte sich in intensiveren MoS_2 -Banden bei *Raman*-spektroskopischen Oberflächenuntersuchungen von mit $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** und $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **45** beschichteten SiO_2/Si -Substraten nach der Zersetzung. Durch Nachbehandlung mit Schwefeldampf kam es allerdings ebenso zu der Bildung von SiS_2 -Kristallen, die sich auf der Oberfläche der Substrate niederschlugen. Mittels *Raman*-Spektroskopie konnte in vielen Fällen MoS_2 anhand der für MoS_2 -typischen Signale bei ca. 383 cm^{-1} (E_{2g}^1) und 407 cm^{-1} (A_{1g}) nachgewiesen werden.

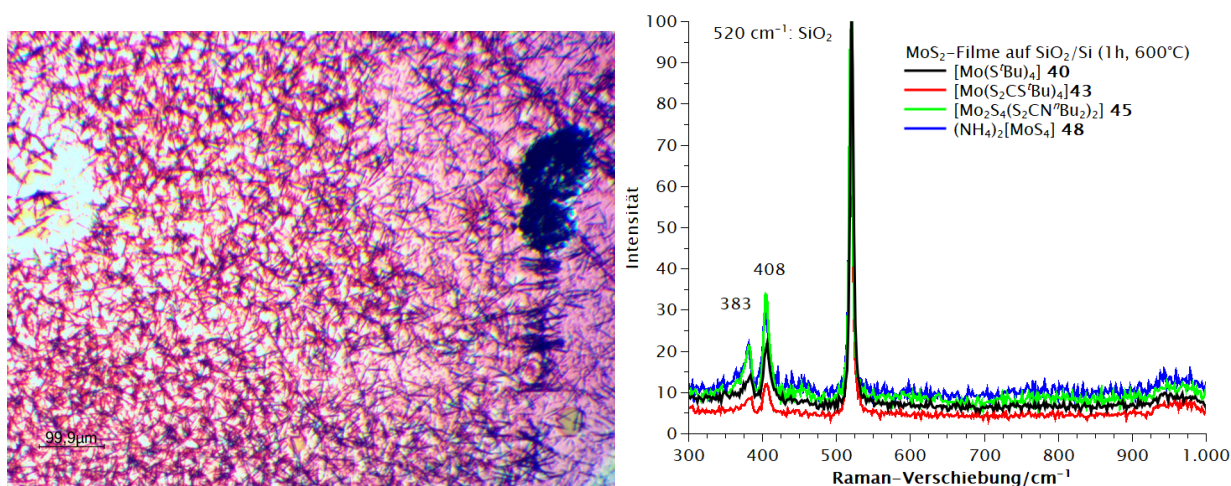


Abbildung 1.9.: Links: Mikroskopische Aufnahme von abgeschiedenen SiS_2 -Kristalle auf einem mit $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **45** beschichteten SiO_2/Si -Wafers nach dem zwölfstündigen *Temper*-Prozess bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ unter Anwesenheit von Schwefeldampf. Rechts: *Raman*-Spektren der mit den MoS_2 -Präkursoren $[\text{Mo}(\text{S}^t\text{Bu})_4]$ **40**, $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43**, $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **45** und $(\text{NH}_4)_2[\text{MoS}_4]$ **48** beschichteten SiO_2/Si -Wafers aus einer 1,2-Dichlorethan-Formulierung nach einem einstündigen *Temper*-Prozess bei $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Weiterhin konnten in einem Kooperationsprojekt mit der Arbeitsgruppe HAMPP am Fachbereich Chemie bei Zersetzungsexperimenten von mit $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **45** Filmen auf SiO_2/Si -Wafers mit linear polarisiertem Laserlicht laserinduzierte periodische Oberflächenstrukturen (sog. *LIPSS*) beobachtet werden. *Raman*- und NMR-spektroskopische Untersuchungen geben Hinweise, dass es sich bei den Strukturen nicht um MoS_2 handelt, sondern um die unzersetzte bzw. teilzersetzte Präkursorverbindung. Die Entstehung und Untersuchung dieser Strukturen sind weiterhin Gegenstand aktueller Forschung.

V. Summary

The aim of this thesis was the examination of the solvent based synthesis of sulfur-based semiconductor materials like MoS_2 by thermal decomposition of suited precursors. Dithiocarbamates and trithiocarbonates exhibit great potential for the extraction of metals as well as for the synthesis of semiconductor materials based on their characteristics as anionic building blocks in ionic liquids (IL) as well as ligands of metal complexes. Therefore, this largely unknown compound class was examined.

Chapter 1 presents the synthesis and characterization of potential ionic liquids based on dialkyl- or monoalkyldithiocarbamate anions (Figure 1.1).

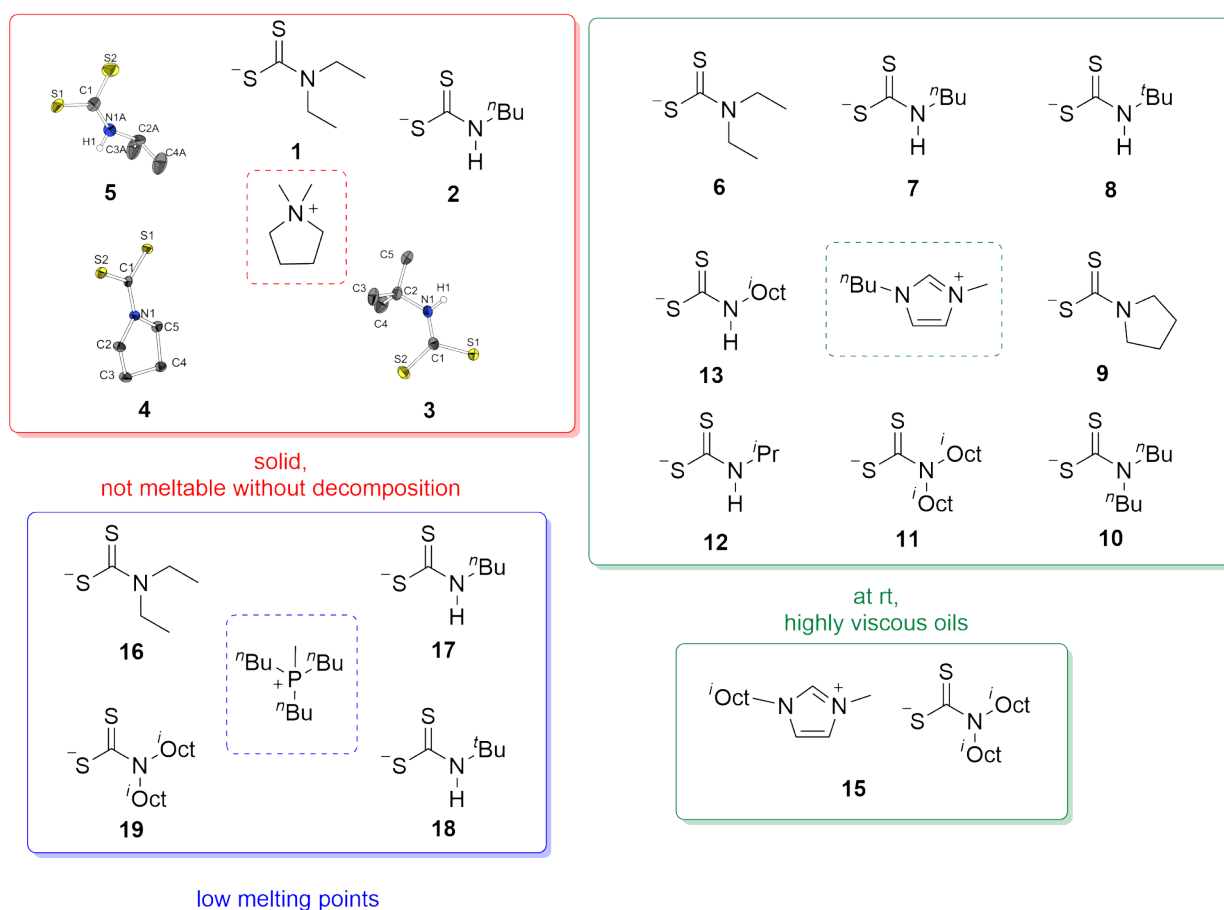
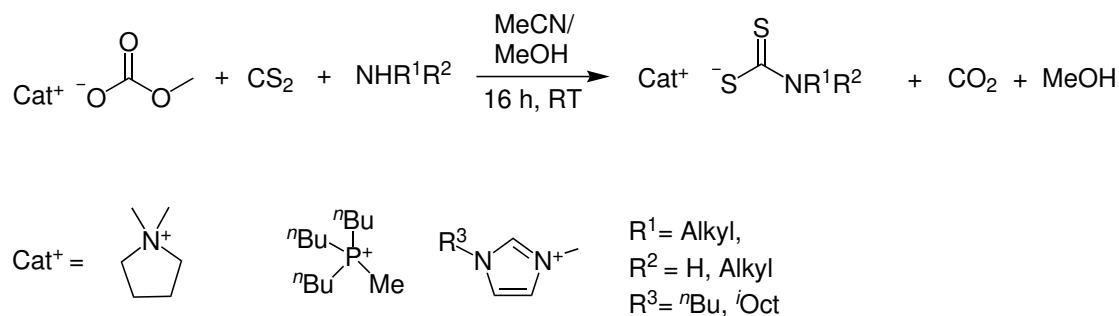


Figure 1.1.: Overview of the ILs with dithiocarbamate anions synthesized in this thesis.

These potential ionic liquids were synthesized by the reaction of methylcarbonate salts with primary or secondary amines and carbon disulfide as shown in Scheme 1.1.



Scheme 1.1: General synthesis of the potential ionic liquids discussed in this thesis.

The reactions were carried out with different primary amines i.e., $n\text{BuNH}_2$, $t\text{BuNH}_2$, $i\text{PrNH}_2$, $i\text{OctNH}_2$, secondary amines i.e., Et_2NH , $n\text{Bu}_2\text{NH}$, pyrrolidine (Pyr), $i\text{Oct}_2\text{NH}$ and the methylcarbonate or carboxylate salt of the cations dimethylpyrrolidinium (DMPyr), 1- n -butyl-3-methylimidazolium (BMIM), 1-(2-ethylhexyl)-3-methylimidazolium (EHMIM) and tri- n -butylmethylphosphonium ($P^n\text{Bu}_3\text{Me}$). These reactions resulted in the compounds **1 - 13**, **15 - 19** with yields exceeding 80%. All compounds were characterized by ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR spectroscopy, elemental analysis as well as high resolution ESI mass spectrometry. Thermogravimetric analyses were carried out on the compounds **1 - 3**, **6 - 8** and **16 - 18** (Table 1.1). The melting and decomposition temperatures of monoalkyl and dialkyldithiocarbamates did not differ greatly. In fact, their thermal properties depend on the cation used. The compounds with dimethylpyrrolidinium cation were solid at room temperature and did not melt without decomposition. Compounds based on the tri- n -butylphosphonium cation melt at low temperatures, whereas compounds with 1-butyl-3-methylimidazolium cations were viscous oils at room temperature.

Table 1.1.: Results of TGA and SDTA showing temperatures of decomposition (3% decomp.), max. decomposition velocity T_{md} , total mass loss M_{tot} , $T_{\text{M(onset)}}$ and $T_{\text{D(onset)}}$ of compounds **1, 2, 3, 6, 7, 8, 16, 17** and **18**.

	3% decomp.	T_{md}	M_{tot}	$T_{\text{M(onset)}}$	$T_{\text{D(onset)}}$
	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	%	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$
DMPyr[S_2CNEt_2] 1	143	245	100	102	155
DMPyr[$\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu}$] 2	151	174	100	-	142
DMPyr[$\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu}$] 3	146	167	100	-	154
BMIM[S_2CNEt_2] 6	180	211	99	-	176
BMIM[$\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu}$] 7	174	266	99	-	167
BMIM[$\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu}$] 8	137	183	97	-	148
$P^n\text{Bu}_3\text{Me}$ [S_2CNEt_2] 16	204	246	98	29	226
$P^n\text{Bu}_3\text{Me}$ [$\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu}$] 17	205	255/417	95	50	242
$P^n\text{Bu}_3\text{Me}$ [$\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu}$] 18	154	184/284	98	85	154

Single crystal diffraction analyses were carried out on DMPyr[S₂CNHⁱBu] **3**, DMPyr[S₂CPyr] **4** and DMPyr[S₂CNHⁱPr] **5**. Between the NH group and a sulfur atom of the CS₂ group the formation of hydrogen bonds was observed for the anions of the monoalkylated dithiocarbamates **3** and **5** (Figure 1.2).

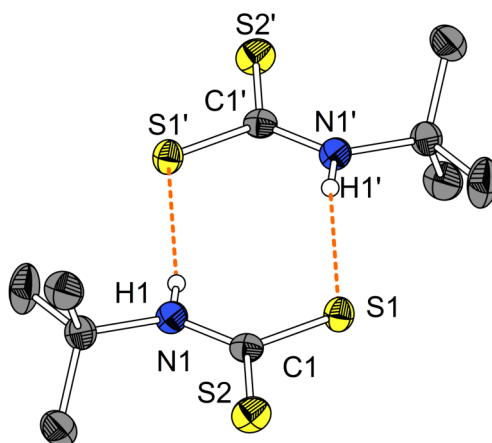
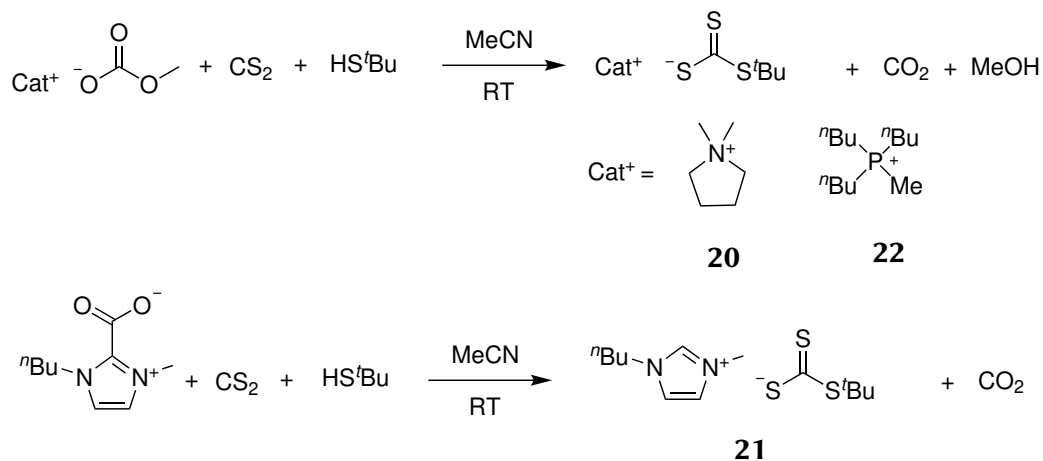


Figure 1.2.: Formation of hydrogen bonds between the NH group and sulfur atom on DMPyr[S₂CNHⁱBu] **3**.

Furthermore it was demonstrated, that the lipophilic ionic liquid EHMIM[S₂CNⁱOct₂] **15** is suitable for the extraction of metal ions from an aqueous solution of H[AuCl₄] and HgCl₂ into a toluolic phase. In the case of the gold extraction even small amounts of the extracting agent were sufficient to reduce the gold content from 238 to 3 $\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$. This is attributed to the basic character of the ionic liquid and the formation of Au-NHC complexes.

Chapter 2 discussed a new method for synthesizing ionic liquids with *tert*-butyltrithiocarbonate anions in analogy to the synthesis of dithiocarbamate IL in chapter 1. The synthesis is based on the reaction of methylcarbonate salts with *tert*-butylthiol and carbon disulfide in acetonitril.



Scheme 1.2: Synthesis of the compounds DMPyr[S₂CS^{*t*}Bu] **20**, BMIM[S₂CS^{*t*}Bu] **21** and P^{*n*}Bu₃Me[S₂CS^{*t*}Bu] **22**.

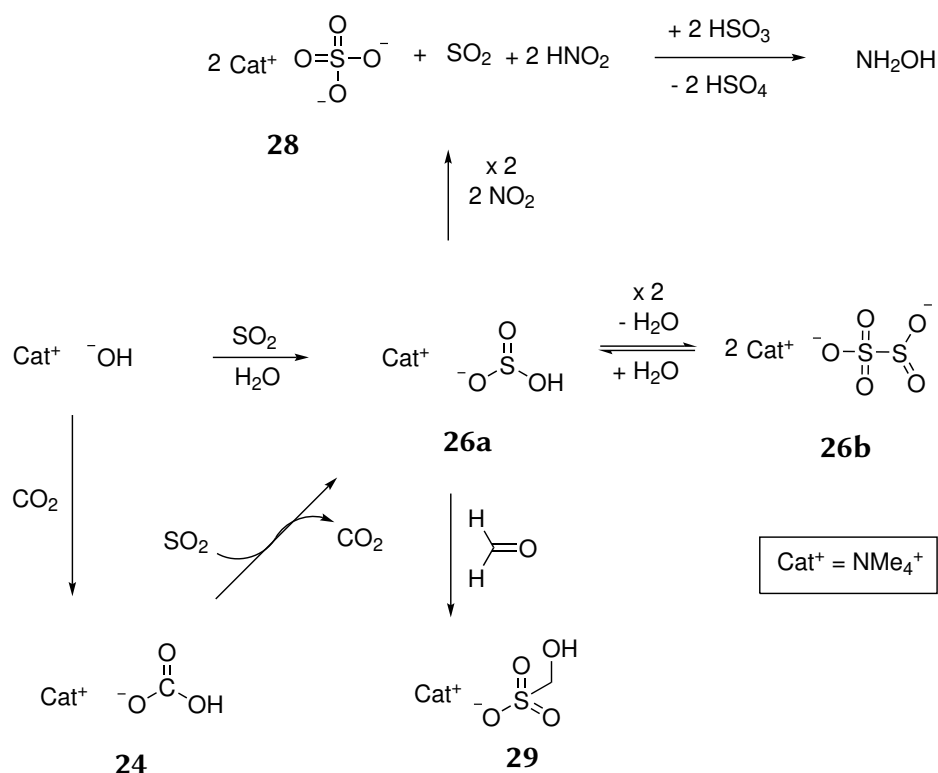
This reaction was performed with *tert*-butylthiol and the methylcarbonates of dimethylpyrrolidinium (DMPyr) and tri-*n*-butylmethylphosphonium (P^{*n*}Bu₃Me) as well as 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium (BMIM) carboxylat. The compounds **20**, **21** and **22** were synthesized with yields over 90% (Scheme 1.2).

The compounds **20**, **21** and **22** were characterized by means of ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR spectroscopy, elemental analysis, thermogravimetric analysis and high resolution ESI mass spectrometry.

The melting and decomposition temperatures again emphasize the big influence of the cation. DMPyr[S₂CS^{*t*}Bu] **20** melted at 105 °C and was decomposed at 147 °C. The compounds BMIM[S₂CS^{*t*}Bu] **21** and P^{*n*}Bu₃Me[S₂CS^{*t*}Bu] **22** remain liquid in a significantly bigger temperature range, melting at 50 °C and decomposing at 150 °C or 180 °C. DMPyr[S₂COMe] **23** was observed in a side reaction of the synthesis of DMPyr[S₂CS^{*t*}Bu] **20** in methanol. The synthesis of DMPyr[S₂COMe] **23** via reaction of DMPyr[S₂COMe] **23** with methanol and carbon disulfide was not successful.

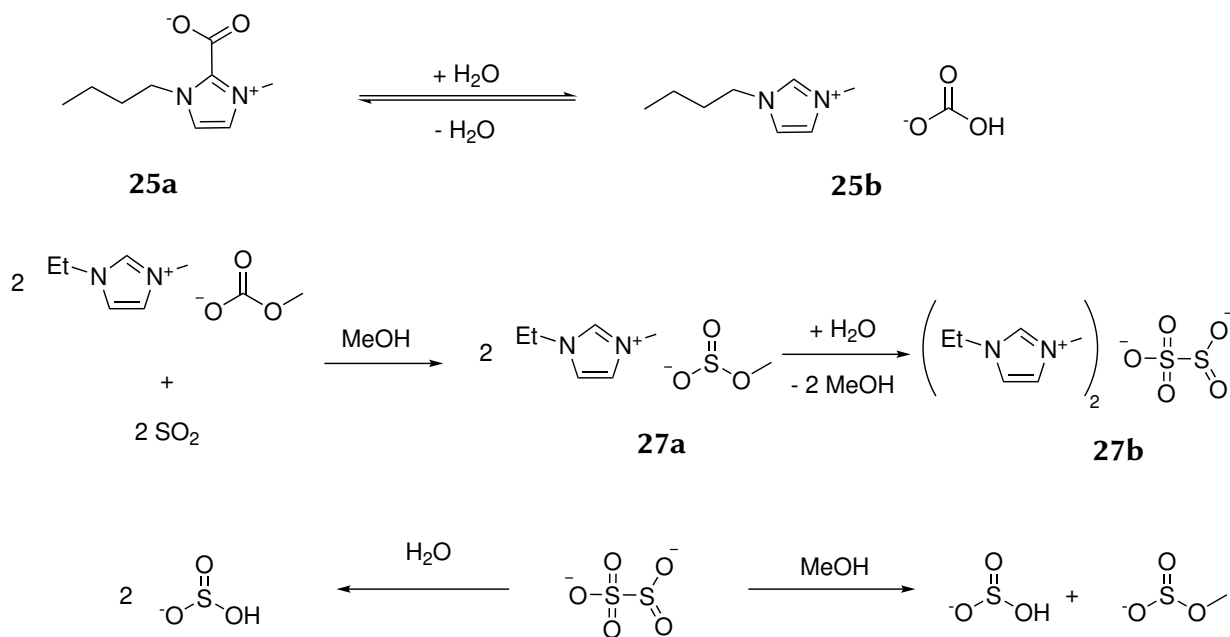
The detour chapter 3 focuses on the reaction of tetramethylammonium-based salts with the model contaminants SO₂, NO_x and formaldehyde, which could be applied for cleaning polluted air. For the examination of the anion chemistry NMe₄⁺ served as a stable, unreactive model cation (Scheme 1.3).

The reactivity of the compounds is based on the principle, that the weaker acid is driven out by the stronger acid. The reaction of a hydrogen sulfite with NO_2 is an exception, based on a redox reaction.



Scheme 1.3: Summary of tetramethylammonium-based reactions in this thesis.

The reaction of $\text{NMe}_4[\text{OH}]$ with CO_2 lead to the formation of $\text{NMe}_4[\text{HCO}_3]$ **24**. Due to an equilibrium between $\text{BMIM}[\text{HCO}_3]$ **25** and $\text{BMIM}-\text{CO}_2$, the synthesis of pure $\text{BMIM}[\text{HCO}_3]$ **25** via hydrolysis of $\text{BMIM}-\text{CO}_2$ was not successful (Scheme 1.4). The reaction of $\text{NMe}_4[\text{HCO}_3]$ **24** with SO_2 yielded in the hydrogensulfite **26a**, which could be transformed into the disulfite $(\text{NMe}_4)_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ **26b**. This condensation was shown in the formation of $(\text{EMIM})_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ **27b** via the reaction of $\text{EMIM}[\text{O}_2\text{COMe}]$ with SO_2 in methanol (Scheme 1.4). In this case $\text{EMIM}[\text{O}_2\text{SOMe}]$ **27a** was formed, which could not be transformed in the respective anhydride quantitatively. The solvent dependant equilibrium of the disulfites with polar solvents like water or methanol was examined (Scheme 1.4).



Scheme 1.4: Top: equilibrium between BMIM-CO₂ and BMIM[HCO₃] **25**, middle: reaction of EMIM[O₂COMe] with SO₂ yielding in (EMIM)₂[S₂O₅] **27a**, bottom: solvent dependant reaction of the disulfite dianion to form hydrogensulfite and methanesulfonate.

As demonstrated for the compounds (NMe₄)₂S₂O₅ **26b** and (EMIM)₂[S₂O₅] **27b** the [S₂O₅]²⁻ dianion is formed via dehydration process of O-methylsulfite and hydrogensulfite. (NMe₄)₂[S₂O₅] **26b** was thermogravimetrically analysed. In difference to Na₂[S₂O₅] SO₂ is not formed by heating (NMe₄)₂S₂O₅ **26**, which was attributed to the organic cation used. The molecular structure of (EMIM)₂[S₂O₅] **27b** in the solid state could be elucidated (Figure 1.3). The disulfite **27b** is structurally identical with Na₂[S₂O₅] or K₂[S₂O₅].^[219–221]

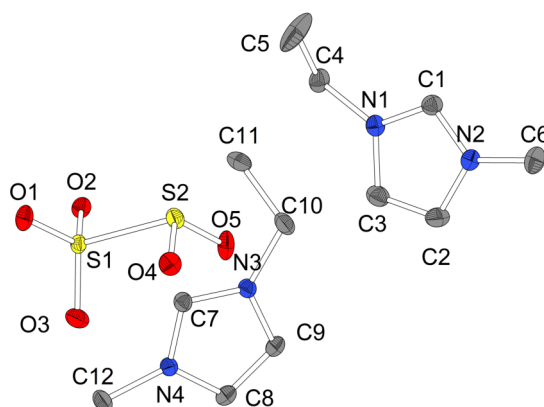
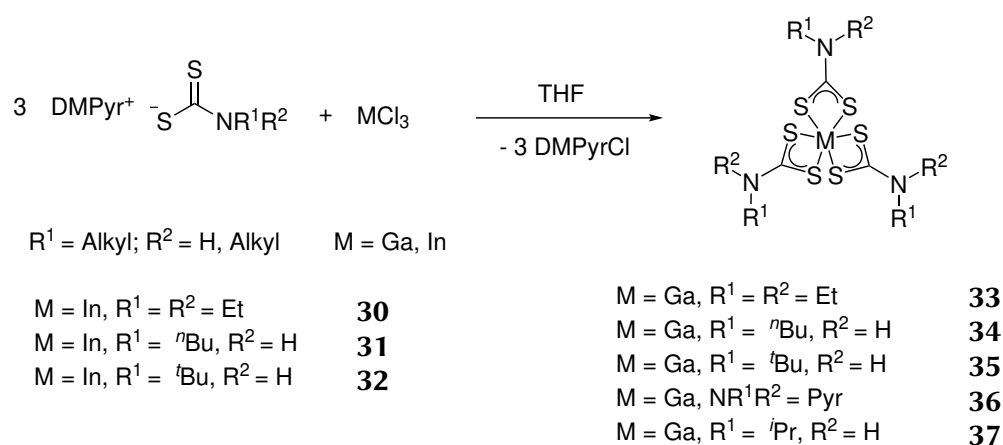


Figure 1.3.: Molecular structure of (EMIM)₂[S₂O₅] **27b** in the solid state.

The anion chemistry could e.g., be used in a SILP-based air cleaning system to reduce harmful gases in inhouse air ventilation. A cation with an alkoxysilyl side chain could be immobilized on solids like SiO₂, such that in a second step the anions could be exchanged with hydrogencarbonate.^[226] In this way, harmful gases like SO₂, NO_x or formaldehyd could be stripped out of air. Because these reactions are pH-dependant, an indicator could be used to observe to which extent the capacity of the system is depleted or if an acidic back reaction is releasing the pollutants formaldehyde or SO₂.

The synthesis of indium and gallium complexes with dialkyl- and monoalkyl dithiocarbamate ligands based on a salt metathesis was presented in chapter 4 (Scheme 1.5).



Scheme 1.5: Salt metathesis leading to dithiocarbamate complexes **30** - **37**.

It has been shown, that indium and gallium dithiocarbamate complexes can be synthesized via salt metathesis reaction with yields over 80%. The complexes were characterized with ¹H-, ¹³C-NMR spectroscopy, elemental analysis, thermogravimetric analysis and high resolution ESI and FD mass spectrometry. The indium complexes [In(S₂CNHⁿBu)₃] **31** and [In(S₂CNH^tBu)₃] decompose at 152 °C and 181 °C, which is at a drastically lower decomposition temperature than it is for [In(S₂CNEt₂)₃] (354 °C), which could be important to coating thermally sensitive substrates with In₂S₃.

The analogous gallium complex $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **35** decomposes at 178 °C, which is a 139 °C lower temperature than for $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ **33** (317 °C). In comparison to the thermogravimetric data of the ionic liquids based on monoalkyldithiocarbamate, these results show that the coordination to a metal lowers the decomposition temperature.

The indium complexes were additionally characterized by mass-spectrometry coupled to thermogravimetric analysis in order to conclude a decomposition pathway. Collected TGA-residues were identified as M_2S_3 ($\text{M} = \text{In}, \text{Ga}$). Nevertheless the residues of $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ **31** and $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **32** showed oxidic impurities in form of In_2O_3 , which are traced back to oxygen contamination during decomposition. In_2S_3 and Ga_2S_3 are electronic semiconductor materials and are therefore interesting for research especially for so called *CIGS* (copper indium gallium sulfide).

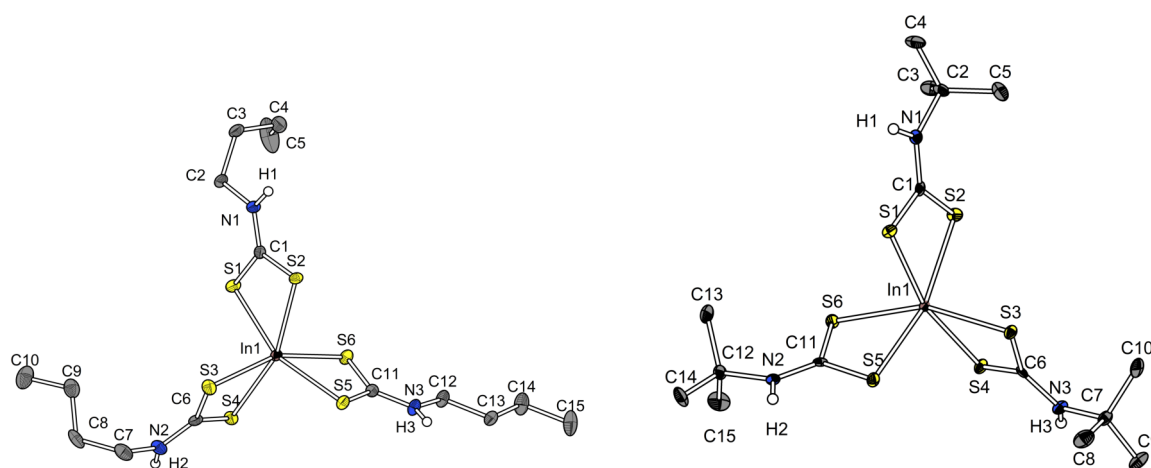


Figure 1.4.: Molecular structure of $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ **31** (left) and $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **32** (right) in the solid state.

For the first time, molecular structures of homoleptic complexes with monoalkyldithiocarbamate ligands could be described with $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3]$ **31** and $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3]$ **32** (Figure 1.4). In both structures intermolecular hydrogen bonds between the NH group and sulfur were identified. Furthermore, the molecular structure of $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CPyr})_3]$ **36** could be determined.

Analogous salt metathesis reactions of potassium *tert*-butyltrithiocarbonate did not lead to the formation of indium or gallium complexes with trithiocarbonate ligands.

The synthesis and characterization of molybdenum complexes with sulfur based ligands are described in chapter 5.1. Complexes $[\text{Mo}(\text{S}^t\text{Bu})_4]$ **40**,^[247] $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_4]$ **41**,^[248] $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_4]$ **42**,^[249] $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43**^[100] and $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_2]$ **45**^[249] were identified as potential MoS_2 precursors, subsequently synthesized and characterized with respect to their thermal properties as MoS_2 precursor. Furthermore, experiments towards the formation of molybdenum complexes with monoalkyldithiocarbamate ligand e.g., $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4]$ **46** were performed. An overview of the synthesized molybdenum complexes are shown in Figure 1.5.

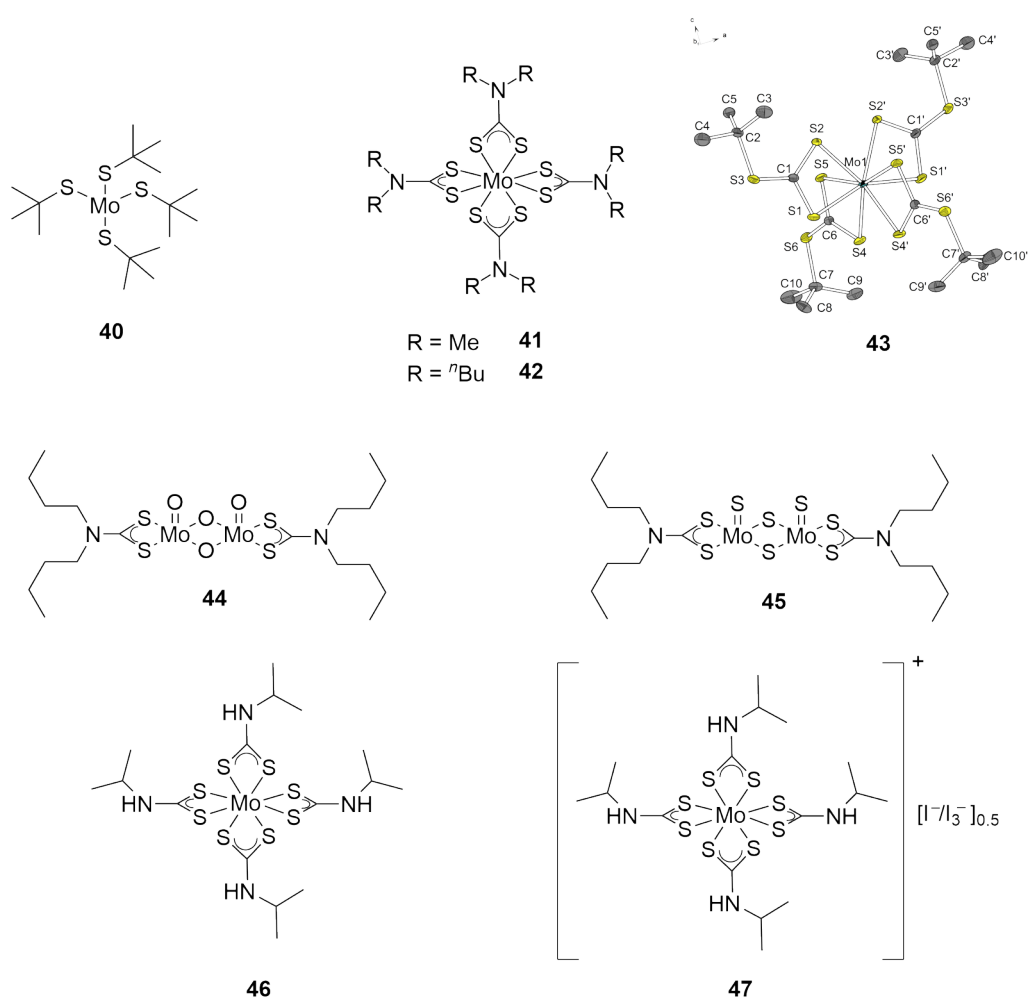


Figure 1.5.: Overview of the molybdenum sulfide precursors investigated in this thesis.

The oxygen sensitive complex $[\text{Mo}(\text{S}^t\text{Bu})_4]$ **40** was synthesized via a modified method by OTSUKA *et al.* The yield was increased from 45% in the original literature to 67% by optimized reaction control at 0 °C .

Thermogravimetric analysis showed a one-step decomposition beginning at 118 °C. The observed total mass loss of 64% is in good accordance with the theoretical mass loss regarding the formation of MoS₂. The residue taken from TGA was analyzed by powder diffraction, but showed no microcrystalline components of MoS₂.

[Mo(S₂CNMe₂)₄] **41** and [Mo(S₂CNⁿBu₂)₄] **42** represent air stable molybdenum dithiocarbamate complexes. The syntheses were carried out via the reaction of [Mo(CO)₆] with the respective tetra-alkylthiuramdisulfid.^[248,249]

The thermogravimetric analyses showed a two-step decomposition beginning at 248 °C (**41**) and 156 °C (**42**), respectively. The total mass loss of 72% for [Mo(S₂CNMe₂)₄] **41** is identical with the theoretical mass loss expected for the formation of MoS₂ (72%). In the case of [Mo(S₂CNⁿBu₂)₄] **42** the total mass loss amounts to 72%, which is a difference of 10 percent points to the expected mass loss of 82% in the formation of MoS₂.

[Mo(S₂CS^tBu)₄] **43** only two literature sources were identified in which the synthesis as well as the optical and electronic properties were investigated.^[99,100] The synthesis of SMITH *et al.* was optimized by creating a very acidic environment increasing the yield from 33% to 70% after purification by column chromatography.

In this Thesis the molecular structure of [Mo(S₂CS^tBu)₄] **43** in the solid state could be described for the first time. Mass spectrometry coupled thermogravimetric analysis of [Mo(S₂CS^tBu)₄] **43** showed a one-step decomposition beginning at 187 °C. A decomposition pathway following a CHUGAEV elimination is plausible. The total mass loss is identical to the theoretical mass loss for the formation of MoS₂. The powder diffraction of the residue gained from the TGA showed signals identifying one component of the residue as MoO₃. This result can be explained by contamination of the atmosphere with oxygen or water during the decomposition.

[Mo₂S₄(S₂CNⁿBu₂)₂] **45** was synthesized in a two-step pathway via a literature-known method. In a first reaction (PyH)₂[MoOCl₅] is reacted with Na[S₂CNⁿBu₂] yielding in [Mo₂O₄(S₂CNⁿBu₂)₂] **44**. In a second step the product is transformed with P₂S₅ to [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu₂)₂] **45**.^[249,261]

The thermogravimetric analysis of complex [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu₂)₂] **45** indicates a two-step decomposition path starting at 254 °C. The total mass loss was 54%, which is in good accordance with the theoretical mass loss for the formation of MoS₂ with 56%. A decomposition pathway including a CHUGAEV elimination via a molybdenum-sulfur-cluster was formulated, resulting in MoS₂ at higher temperatures.

In further investigations, it was tried to synthesize a molybdenum complex with monoalkyldithiocarbamate ligands. The reaction of $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ with eight equivalents of $\text{Na}[\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr}]$ and four equivalents of iodine yielded in $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4]$ **46**. Unfortunately, in a side reaction iodine oxidized a fraction of the complex to $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4][(\text{I}_{0.5}\text{I}_3)_{0.5}]$ **47**. The compounds $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4]$ **46** and $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4][(\text{I}_{0.5}\text{I}_3)_{0.5}]$ **47** could not be separated. Compound **47** was identified by single crystal x-ray diffraction. The molecular structure indicates hydrogen bonds between the triiodide/iodide anions and the NH group of the $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4]$ cation.

In cooperation with BOURI (SUNDERMEYER group) the reaction of $(\text{PyH})_2[\text{MoOCl}_5]$ with $\text{Na}[\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Bu}]$ was investigated in a similar way as the synthesis of $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^i\text{Bu})_4]$ **43**. A dinuclear complex $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{S})_2(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Bu})_2]$ was formed and identified by single crystal x-ray diffraction. The research on molybdenum complexes with monoalkyldithiocarbamate ligands is continued in SUNDERMEYER group, currently.

The syntheses of the tetrathiomolybdates $\text{DMPyr}_2[\text{MoS}_4]$ **49**, $\text{EMIM}_2[\text{MoS}_4]$ **50** and $\text{BMIM}_2[\text{MoS}_4]$ **51**, the formation of $\text{DMPyr}_2[\text{MoS}(\text{S}_4)_2]$ **52** based on the reaction of $\text{DMPyr}_2[\text{MoS}_4]$ **49** with elemental sulfur as well as a new preparation method of tetraselenidomolybdates was described in chapter 5.2 (Figure 1.6).

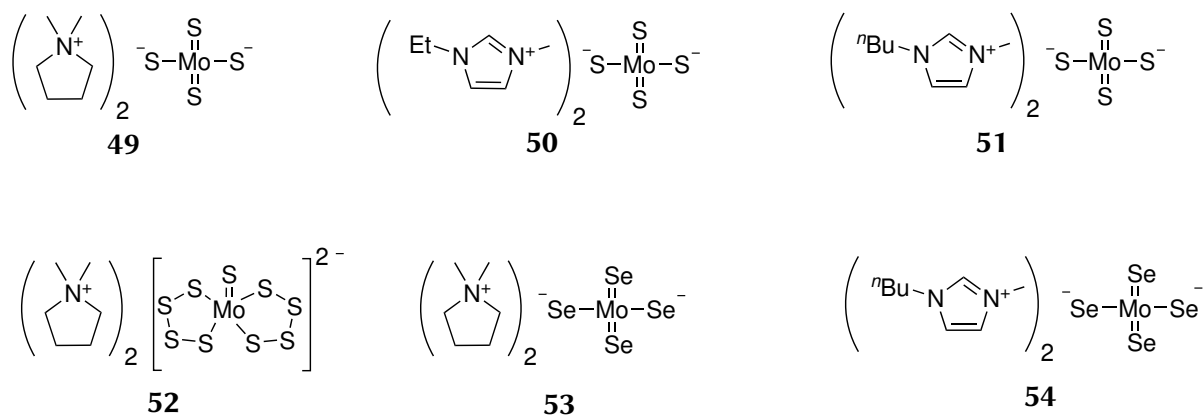


Figure 1.6.: Overview of the tetrathiomolybdates **48** - **51**, the bis(tetrasulfido)thiomolybdate **52** as well as the tetraselenidomolybdates **53** - **54** described in this thesis.

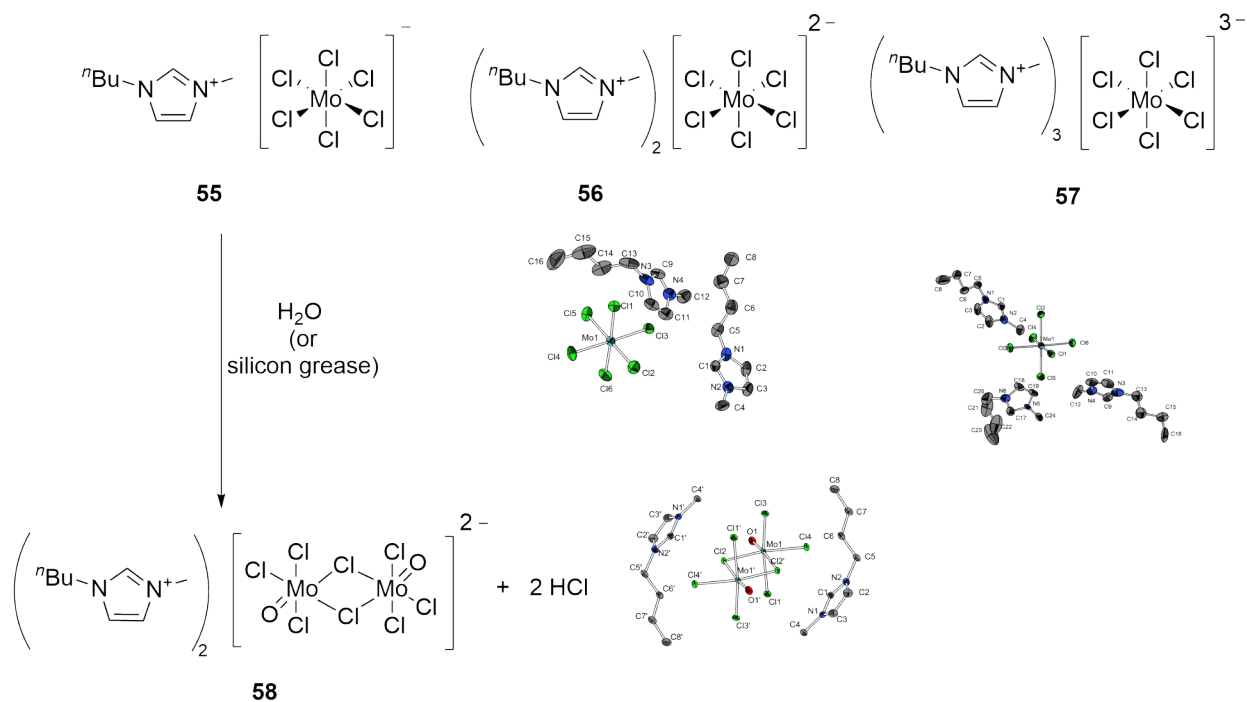
$\text{DMPyr}_2[\text{MoS}_4]$ **49**, $\text{EMIM}_2[\text{MoS}_4]$ **50** and $\text{BMIM}_2[\text{MoS}_4]$ **51** were isolated in yields over 90%, starting from methylcarbonate-ILs, a strategy first described by FINGER.^[278]

Furthermore, the molecular structures of $\text{DMPyr}_2[\text{MoS}_4]$ **49** and $\text{EMIM}_2[\text{MoS}_4]$ **50** were analyzed by single crystal x-ray diffraction. The molecular structure of $\text{EMIM}_2[\text{MoS}_4]$ **50** is identical with the findings of FINGER.^[217] $\text{DMPyr}_2[\text{MoS}_4]$ **49** could be reacted with elemental sulfur and identified as $\text{DMPyr}_2[\text{MoS}(\text{S}_4)_2]$ **52** by means of single crystal x-ray diffraction. The structure of the dianion $[\text{MoS}(\text{S}_4)_2]^{2-}$ is comparable to the dianion in $(\text{NEt}_4)_2[\text{MoS}(\text{S}_4)_2]$, which was characterized by COUCOUVANIS *et al.*^[279] However, analogous reactions of tetrathiomolybdates with the cations NH_4^+ , Me_2NH_2^+ , Bu_2NH_2^+ and BMIM^+ were not successful. This result arises the assumption, that the dianion $[\text{MoS}(\text{S}_4)_2]^{2-}$ needs to be stabilized by quaternary ammonium cations.

Moreover, a one-pot synthesis of tetraselenidomolybdates with organic cations based on the publication of WARDLE *et al.* was introduced. In a first step, $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ was reacted with the methylcarbonate/carboxylate of the desired cation.

In the following steps, the molybdate was transformed to the respective tetraselenidomolybdate $[\text{MoSe}_4]^{2-}$ via reaction with TMS_2Se . Corresponding, dimethylpyrrolidinium and 1-butyl-3-methylimidazolium were characterized by means of ^1H -, ^{13}C - and ^{77}Se -NMR spectroscopy, IR spectroscopy, mass spectrometry and elemental analysis, which are in good accordance with the results of WARDLE *et al.*^[285] In the case of the sterically more demanding cation BMIM an impure oil was isolated. The purification process needs to be optimized because sterically demanding cations like BMIM could lead to low melting ionic liquids based on tetraselenidomolybdate. These might be utilized e.g. as precursors for ternary cluster compounds or semiconductor materials.

Besides the thermal decomposition of suitable MoS_2 precursors, reactions of chloro molybdates with chalcogenolat ILs might generate MoS_2 . For this reason, hexachloridomolybdates were introduced in chapter 5.3. $\text{BMIM}[\text{MoCl}_6]$ **55**, $\text{BMIM}_2[\text{MoCl}_6]$ **56** and $\text{BMIM}_3[\text{MoCl}_6]$ **57** were synthesized by reacting BMIMCl with MoCl_5 , $[\text{MoCl}_4(\text{MeCN})_2]$ or $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$ (Scheme 1.6). The yields were between 80% and 99%. The elemental analysis were in good accordance with the theoretical values. Furthermore, the solid state molecular structures of $\text{BMIM}_2[\text{MoCl}_6]$ **56** and $\text{BMIM}_3[\text{MoCl}_6]$ **57** in the solid state could be elucidated. During crystallization $\text{BMIM}[\text{MoCl}_6]$ **55** anions were subjected to hydrolysis or O-Cl-metathesis by contamination silicon grease. Therefore, the structure of product $\text{BMIM}_2[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]$ **58** was determined.



Scheme 1.6: Overview of the hexachloridomolybdates synthesized in this thesis including the hydrolysis product $\text{BMIM}_2[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]$ **58** identified by single crystal x-ray diffraction.

Chapter 5.4 described with experiments synthesizing MoS_2 from these precursors. The molybdenum compounds, presented in the previous chapters were thermally decomposed in temperature stable ionic liquids, reacted with chalcogenolate ionic liquids or with organic electrophiles to receive MoS_2 . These experiments showed that the low-temperature derived MoS_2 from ionic liquids (room temperature to 300°C) is susceptible to organic impurities. For this reason, the fabrication of pure MoS_2 at high temperatures ($>300^\circ\text{C}$) is preferred.

Finally the film forming ability of MoS_2 precursors was investigated via *spincoating* on SiO_2/Si substrates (chapter 6). $(\text{NH}_4)_2[\text{MoS}_4]$ **48**, $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** and $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **45** were used to generate MoS_2 films on SiO_2/Si substrates via *spincoating* and subsequent thermal decomposition and *annealing* at 600°C (Figure 1.7).

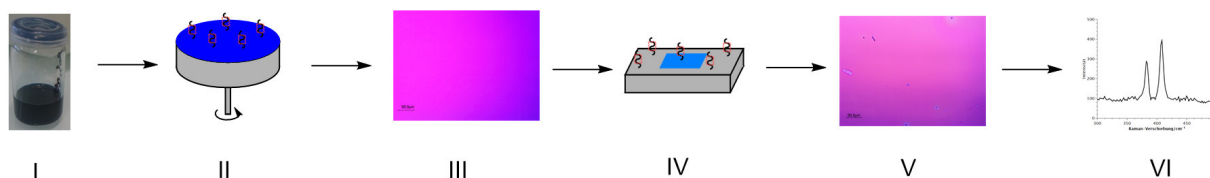


Figure 1.7.: Process of the formation of MoS_2 thin films beginning with the synthesis of the precursors/ precursor formulation (I), deposition of the precursor via *spincoating* (II), optical examination of film quality (III), thermal decomposition (IV), optical examination of film quality after thermal decomposition (V) to qualitative determination of MoS_2 by means of *Raman* spectroscopy (VI).

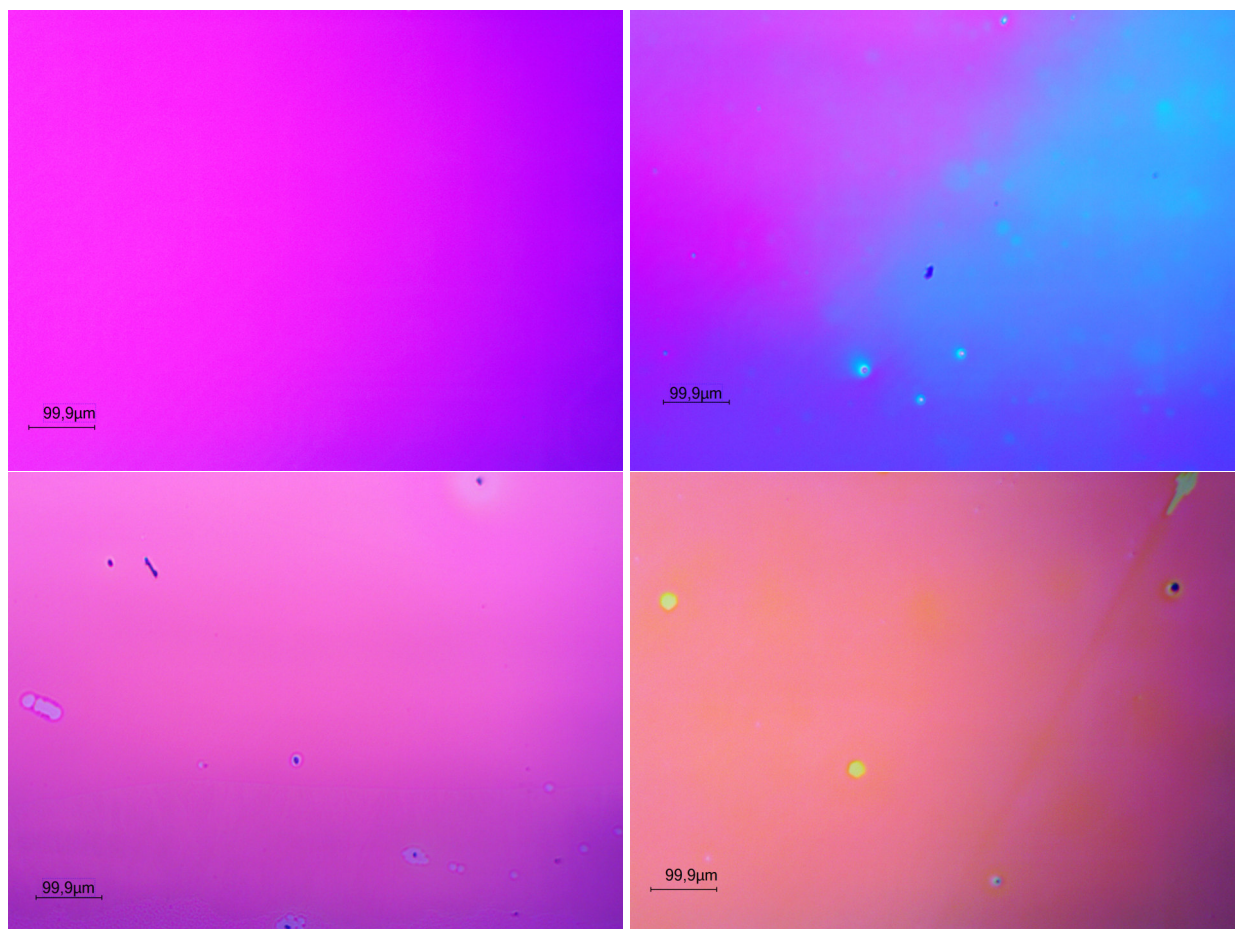


Figure 1.8.: Micrographs of $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** (left) and $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **45** (right) coated SiO_2/Si substrates from a 1,2-dichloroethane formulation before thermal decomposition (top) as well as after the *temper* process at 600 °C for one hour (bottom).

$[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** and $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **45** indicated the least crystallization tendencies in the film formation and therefore most uniform films (Figure 1.8).

The thermal decomposition reactions were carried out on a hotplate, mostly at 600 °C for one hour under nitrogen atmosphere to avoid oxidation to MoO_3 . The second *temper* process at 1000 °C in a sulfur atmosphere leads to higher crystallinity. This is in accord with more intense on-surface *Raman* band at 383 and 407 cm^{-1} for $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** and $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **45** coated SiO_2/Si substrates after thermal decomposition. These signals can be assigned to the (E_{2g}^1) and (A_{1g}) modes of crystalline MoS_2 . Through post-treatment with sulfur vapor at 1000 °C, SiS_2 crystals were formed on the surface of the substrates reducing the uniformity of the MoS_2 film.

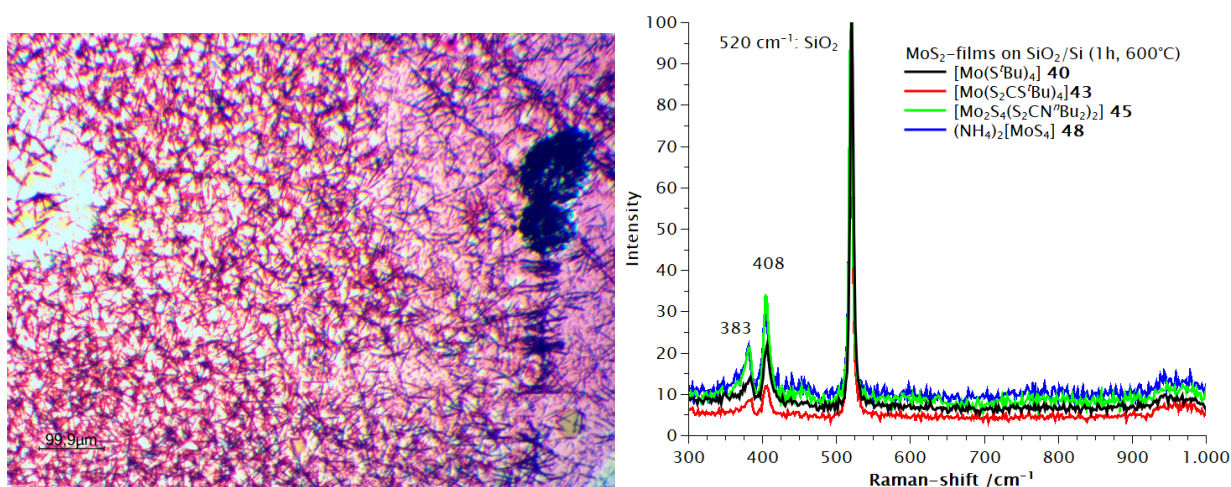


Figure 1.9.: Left side: micrographs of deposited SiS_2 crystals on a $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **45** coated SiO_2/Si substrate after a *temper* process at 1000 °C for twelve hours in sulfur atmosphere. Right side: *Raman* spectra of $[\text{Mo}(\text{S}^i\text{Bu})_4]$ **40**, $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43**, $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **45** and $(\text{NH}_4)_2[\text{MoS}_4]$ **48** coated SiO_2/Si substrates after a *temper* process at 600 °C for one hour.

Moreover, in a collaboration project with the HAMPP group at Philipps University of Marburg $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **45** coated SiO_2/Si substrates were decomposed by means of linear polarized laser light forming laser induced periodic surface structures (*LIPSS*). Investigations by means of *Raman* and NMR spectroscopy indicate that the material of these structures is not or only partially decomposed precursor compound instead of MoS_2 . The formation and characterization of these structures is current topic of ongoing research.

VI. Experimenteller Teil

1. Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Durchführungen, sofern nicht anders erwähnt, erfolgten unter Verwendung von SCHLENK-Techniken (Drehschieberpumpen RZ 6 (VACUUBRAND), Feinvakuum 10^{-3}) unter einer Stickstoff-Schutzgasatmosphäre und mit absolutierten Lösungsmitteln. Lösungsmittel und flüssige Reagenzien wurden mit Hilfe von Spritzen abgemessen oder eingewogen. Feste, luftempfindliche Substanzen wurden in *Gloveboxen* (LABmaster oder Labmaster^{pro} sp ECO) der Firma MBRAUN gelagert und mit Hilfe einer Analysenwaage *Extend ED623S-CW* der Firma SARTORIUS eingewogen. Die eingesetzten, absolutierten Lösungsmittel wurden nach Standardvorschriften getrocknet^[311] und in Edelstahlsäulen über Absorptionsmitteln (Aluminiumoxid/Molsieb 3 Å/R311G-Katalysator (BASF AG)) gelagert. Als Schutzgas wurde Stickstoff (Reinheitsgrad 5.0, PRAXAIR) aus der Hausleitung verwendet. Für eine säulenchromatographische Reinigung wurde Silicagel 60 (Porengröße 0,040-0,063 nm) von MERCK verwendet. Die eingesetzten Laufmittel sind in der entsprechenden Synthesevorschrift der Verbindungen vermerkt. Temperaturempfindliche Verbindungen wurden in einem Eisschrank bei - 28 °C bzw. in einem Kühlschrank bei + 6 °C aufbewahrt.

1.1. Verwendete Edukte und Chemikalien

Die folgenden Edukte und Reagenzien wurden nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert: $\text{Na}[\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu}]$,^[312] $\text{K}[\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu}]$,^[312] $\text{Na}[\text{S}_2\text{CNMe}_2]$,^[313] $\text{Na}[\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2]$,^[314] $\text{Na}[\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu}]$,^[231,315] $(^n\text{BuNH}_3)[\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu}]$,^[231,315] $\text{Na}[\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu}]$,^[315,316] $\text{Na}[\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr}]$,^[315,316] $\text{Na}[\text{S}_2\text{CO}^t\text{Bu}]$,^[253] $\text{K}[\text{S}_2\text{CO}^t\text{Bu}]$,^[253] $(^n\text{BuNHCS}_2)_2$,^[317] $(^t\text{BuNHCS}_2)_2$,^[317] $(^i\text{PrNHCS}_2)_2$,^[317] $(^t\text{BuSCS}_2)_2$,^[318] $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$,^[319] $[\text{MoCl}_4(\text{MeCN})_2]$,^[320,321] $[\text{MoCl}_4(\text{THF})_2]$,^[321] $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$,^[321] $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_4]$,^[248] $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}^n\text{NBu}_2)_4]$,^[249] $(\text{PyH})_2[\text{MoOCl}_5]$,^[322] BMIM-CO_2 ,^[158] 1-(2-Ethylhexyl)imidazol,^[161] $\text{DMPyr}[\text{O}_2\text{COMe}]$,^[46,323] $[\text{P}^n\text{Bu}_3\text{Me}][\text{O}_2\text{COMe}]$,^[159] $\text{BMIM}[\text{SH}]$,^[18] $\text{EMIM}[\text{SH}]$,^[18] $\text{DMPyr}[\text{SH}]$,^[18] TMS_2S ,^[324] TMS_2Se ,^[325] $(\text{NH}_4)_2[\text{MoS}_4]$ (**48**),^[326] $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2[\text{MoS}_4]$,^[327] $(^i\text{Pr}_2\text{NH}_2)_2[\text{MoS}_4]$,^[327] $(^n\text{Bu}_2\text{NH}_2)_2[\text{MoS}_4]$.^[327]

Die im folgenden aufgelisteten Verbindungen wurden kommerziell erworben und ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt:

CS_2 , $^n\text{BuNH}_2$, $(^n\text{Bu})_2\text{NH}$, $^t\text{BuNH}_2$, Et_2NH , $\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$, $^i\text{PrNH}_2$, Bis(2-ethylhexyl)amin, 2-Ethylhexylamin, 2-Ethylhexylbromid, $^t\text{BuCl}$, Benzylchlorid, MeI , $\text{BMIM}[\text{NTf}_2]$, BMIMCl , Imidazol, $\text{DMPyr}[\text{O}_2\text{COMe}]$ (30% in MeOH), $^t\text{BuSH}$, NaOH , MoCl_5 , Mo , Te , S , I_2 , MoS_2 , MoSe_2 , $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, HgCl_2 , Pyridin.

Folgende Chemikalien wurden destillativ oder sublimativ aufgereinigt: TMSCl, Dimethylcarbonat, InCl_3 , GaCl_3 , $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$.

2. Analytische Methoden

2.1. NMR

Alle NMR-Spektren wurden in den angegebenen absolutierten, deuterierten Lösungsmitteln an einem Gerät des Typs AV II 300 der Firma BRUKER in Automation bei Raumtemperatur oder durch die Serviceabteilung für NMR-Spektroskopie der Philipps-Universität Marburg an Spektrometern des Typs AV III HD 300, AV III 500 oder AV HD III 500 der Firma BRUKER in Handbetrieb bei Raumtemperatur aufgenommen. Entkoppelte ^{31}P - und protonengekoppelte $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden an einem Gerät des Typs AV II HD 250 der Firma BRUKER bei Raumtemperatur gemessen. Alle aufgelisteten ^{13}C -, ^{31}P - und ^{77}Se -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt gemessen. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden auf das entsprechende Restprotonensignal des Lösungsmittels als interner Standard FULMER *et al.* entsprechend kalibriert.^[328] Die Zuordnung der Signale erfolgte über die chemische Verschiebung, die Integrale und die Kopplungsmuster. ^{31}P - und ^{77}Se NMR-Messungen wurden extern über 85% Phosphorsäure bzw. Dimethylselenid kalibriert. Vereinzelt wurden die 2D-NMR-Methoden COSY oder HMQC zur Signalzuordnung eingesetzt.

Bei der Auswertung der Spektren wurden die chemischen Verschiebungen δ in ppm angegeben. Es wurden folgende Abkürzungen verwendet:

s = Singulett, d = Duplett, q = Quartett, quint = Quintett, sext = Sextett, sept = Septett, m = Multiplett, br = breites Signal. Kopplungen zwischen zwei Kernen A und B über x Bindungen wurden mit $^xJ_{\text{AB}}$ in Hertz angegeben.

Zugeordnete Atome sind entweder kursiv angegeben (z.B. NHCH_2CH_3) oder mit einer Zahl entsprechend der Abbildung der Verbindung angegeben. Bei Wasserstoffatomen wurde zusätzlich die dem Integral entsprechende Anzahl an Atomen angegeben (z.B. für CH_3 , 3H).

2.2. Elementaranalysen

Alle Elementaranalysen wurden in der Serviceabteilung für Elementaranalysen des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg an einem ELEMENTAR *vario Micro cube* im CHNS Betrieb durchgeführt. Aufgrund zu hoher Schwefelwerte einiger Verbindungen wurden teilweise deutliche Abweichungen von den erwarteten Werten erhalten, da diese oberhalb des Kalibrationsbereichs liegen. Falls die gemessenen Werte ober- (o) oder unterhalb (u) des Kalibrationsbereichs liegen ist dies mit dem Elementsymbol und dem Zusatz o oder u hinter den Werten gekennzeichnet (z.B. So). Luftempfindliche Proben wurden in einer stickstoffgefluteten *Glovebox* in Zinntiegel eingewogen, kalt verschweißt und bis zur Messung unter Stickstoffatmosphäre gelagert wurden. Die Werte sind in Massenprozent angegeben.

2.3. Massenspektrometrie

ESI-, APCI- und FD-Massenspektren wurden in der Serviceabteilung für Massenspektrometrie des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg an einem *Finnigan* LTQ-FT-Spektrometer der Firma THERMO FISCHER SCIENTIFIC oder *AccuTOF GCv* der Firma JEOL durchgeführt. Die Auflösung wurde auf 100.000 gesetzt. Die Proben wurden zuvor in Acetonitril, Methanol, THF oder DCM gelöst.

Gemessene Molekülmassen sind als Verhältnis von Masse zur Ladung m/z in der Masseneinheit u angegeben.

2.4. Infrarotspektroskopie

Die IR-Spektren wurden an einem BRUKER *Alpha-P* ATR-IR-Spektrometer aufgenommen. Die Intensitäten der Banden wurden mit vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach und br = breit beschrieben. Die Lage der Absorptionsbanden ν ist in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben. Zur Auswertung der Spektren wurde die Software OPUS 6.5 der Firma BRUKER verwendet.

2.5. Kristallstrukturanalyse

Die einkristallinen Proben der dargestellten Verbindungen wurden durch die Serviceabteilung Kristallstrukturanalyse des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von Dr. HARMS unter Verwendung von inertem Öl präpariert und an Diffraktometern des Typs STOE *Stadivari* oder BRUKER *D8 Quest* vermessen. Die Zellbestimmung, Integration und Absorptionskorrektur erfolgte mit Hilfe der Programme der jeweiligen Diffraktometern BRUKER *APEX2*, *APEX3*, *SAINT* sowie *SADABS* (für nicht meroedrich verzwilligte Kristalle: *TWINABS* bzw. *CELLNOW*) bzw. STOE *X-Area*, *X-Red* und *LANA*.

Die Lösung der integrierten Datensätze wurden die Programme *ShelXT* und *Dual* verwendet und zur anschließenden Verfeinerung *ShelXL*.

Zur Visualisierung der Daten wurden die Programme *ShelXle*, *Mercury* und *Diamond* genutzt. Die Überprüfung der Datensätze erfolgte mit Hilfe des Programms *PLATON*. Die genutzten Bilder wurden mit *Diamond 4.0* erstellt.

Die Auslenkungsellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Auf die Darstellung von kohlenstoffgebundenen Protonen, Fehlordnungen und nicht koordinierende Lösungsmittel wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Heterokerngebundene Wasserstoffe wurden in der Fourierkarte gefunden, isotrop verfeinert und sind in den entsprechenden Darstellungen abgebildet. Detaillierte Angaben zu den Kristallstrukturanalysen befinden sich in Kapitel VII (Kristallographischer Anhang).

2.6. Thermogravimetrische Analyse ohne bzw. mit gekoppelter Massenspektrometrie (TGA/TGA-MS/SDTA)

TGA/SDTA-Untersuchungen ohne gekoppelte Massenspektrometrie wurden mit einem METTLER TOLEDO TGA/DSC 3+ STAR System aufgenommen. Die Thermogravimetrischen Analysen wurden jeweils mit einer gekoppelten SDTA gemessen.

Die TGA/SDTA-Analysen in Verbindung mit gekoppelter Massenspektrometrie wurden im Arbeitskreis DEHNEN mit einem NETZSCH STA 409 C/CD mit QMS 403/5-Modul aufgenommen. Bei der QMS (*quadrupol mass spectrometry*) handelt es sich um eine Elektronenstoßionisation mit Quadrupol-Analysator (Auflösung 1 u). Die Massebereich, in dem gemessen wurde, wird an entsprechender Stelle (z.B. 30 - 130 u) angegeben.

Flüssige Proben wurden in Aluminiumtiegel (bis 600 °C) und feste Proben in Aluminiumoxidtiegel (bis 1000 °C) gemessen. Die Messung des Wärmeflusses erfolgte mithilfe des entsprechenden leeren Referenztiegels. Die Proben wurden unter Schutzgas vorbereitet und von 25 °C bis zur angegebenen Endtemperatur mit $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ unter Schutzgasatmosphäre gemessen.

Der Zersetzungspunkt der Verbindungen wurde als die Temperatur angegeben, bei der ein Massenabbau von 3% beobachtet wurde und zusätzlich wurden die Werte des Energieflusses als Onset- ($T_{D(\text{Onset})}$) und Max-Temperatur ($T_{D(\text{Max})}$) angegeben. Es wurde die maximale Abbaugeschwindigkeit (T_{MA}) über die erste Ableitung bestimmt. Wenn sich Substanzen in mehreren Stufen (n) zersetzen, wurden die einzelnen Stufen des Massenabbaus, falls diese von einem Plateau mit Steigung von null getrennt sind, als T_{MA_n} mit Angabe der prozentualen abgebauten Masse und Gesamtmassenabbau angegeben. Der Schmelzpunkt wurde als Anfangspunkt des endothermen Signals ($T_{M(\text{Onset})}$) und als Maximum des Signals ($T_{M(\text{Max})}$) angegeben. In der Regel wurden der Schmelzpunkt als endotherme und der Zersetzungspunkt als exotherme Änderung des Wärmeflusses beobachtet. Die Auswertung wurde mithilfe der STARe Software METTLER TOLEDO oder dem Tabellenkalkulationsprogramm *QTIplot* durchgeführt. Die Messungen wurden von Dr. Susanne Pulz, Jannick Guschlbauer, Uwe Justus oder der Serviceabteilung Elementaranalytik des Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt.

2.7. Optische Schmelz- und Zersetzungspunktbestimmung

Die optische Schmelzpunkt- ($T_{M(\text{Opt.})}$) und Zersetzungspunktbestimmung ($T_{D(\text{Opt.})}$) wurde an einem BÜCHI *melting point B-540* unter Verwendung von Glaskapillaren durchgeführt. Die Starttemperatur (T_S), Endtemperatur (T_E) sowie die Aufheizrate werden angegeben und optische Veränderungen der Probe beobachtet.

2.8. Raman

Die Raman-Spektren wurden an einem *inVia Raman Microscope* der Firma RENISHAW gemessen. Das Gerät nutzt einen *diode-pumped solid state* (DPSS) Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm Wellenlänge (RL532C, Nd:YAG mit Frequenzverdopplung). Die Proben wurden bei Raumtemperatur ohne Lichteinwirkung gemessen. Die Lage der Banden ist in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben. Bei Messungen von MoS_2 auf SiO_2/Si -Waferoberfläche ist stets eine Bande bei 520 cm^{-1} sowie ein breites Signal $930\text{-}990 \text{ cm}^{-1}$ erkennbar, welche dem Wafermaterial zugeordnet werden können.^[303,304]

2.9. Beschichtungen

Die Substrate wurden 30 min bei 600 W in einer UV-Reflektoreinheit des Typs *Mini* und einer Hg-Mitteldruckstrahler *UVH2522-0* der Firma UV-TECHNIK MEYER GMBH vorbehandelt. Die Beschichtungen wurden mit einem Spincoater *SPIN150i* der Firma POLOS hergestellt. Die Schichten wurden, wenn nicht anders erwähnt, für 30 s bei 3000 rpm mit der entsprechenden Präkursorlösung dargestellt. Der Temperprozess wurde auf einer Hotplate *PZ 28-3T* der Firma HARRY GESTIGKEIT durchgeführt. Dabei wurde die Probe, wenn nicht anders erwähnt, für 60 min auf 600°C erhitzt.

2.10. Mikroskopie

Die von den Beschichtungen aufgenommenen Bilder wurden mit einem Mikroskop *ADL-601 P* der Firma BRESSER und der Kamera *MikroCamII 3.1* mit der dazugehörigen Software hergestellt.

2.11. Induktiv gekoppelte Plasma Massenspektrometrie (ICP-MS)

Die Metallkonzentration der extrahierten wässrigen Lösung von $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ und HgCl_2 mit $[\text{EHMIM}][\text{S}_2\text{CN}^i\text{Oct}_2]$ wurden mit einem AGILENT *ICP-MS 7900* Spektrometer mit *MicroMist*-Zerstäuber und *Scott*-Sprühkammer nach einer gravimetrisch kontrollierten Verdünnung von 1:1000 gemessen. Es wurde im *no gas* Modus gemessen. Zur Quantifizierung wurden die Isotope ^{197}Au und ^{201}Hg dreifach vermessen und gemittelt. Die Standards wurden jeweils aus einem MERCK $1000 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$ Standard (*Certipur*) angesetzt und durch entsprechende gravimetrisch kontrollierte Verdünnung eine Kalibration erstellt.

2.12. Röntgenpulverdiffraktometrie

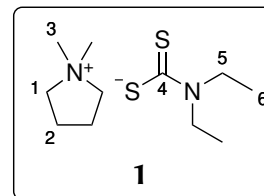
Röntgenpulverdiffraktogramme wurden an einem STOE StadiMP mit Cu-K α -Strahlung gemessen. Es wurde in Transmission über das DEBYE-SCHERRER-Verfahren gemessen, bei der die Probe fein gemörsert auf einen Klebefilm aufgetragen wurde oder in *Mark*-Röhrchen mit Außendurchmessern von 0.3 oder 0.5 mm und einer Wanddicke von 0.01 mm gefüllt. Bei den Messungen in Kapillarröhrchen wurden die Proben in einer Glovebox befüllt, mit Wachs versiegelt und außerhalb der Glovebox abgeschmolzen. Die Probenröhrchen wurden senkrecht in den Probenhalter überführt und über eine Kamera mit der Software *X-View* auf den Strahlengang ausgerichtet. Die Messungen wurden mit der Software *WinXPow* (STOE) bzw. die dazugehörige Datenpunkttabelle mit *QTIplot* ausgewertet.

3. Synthesen

3.1. Darstellung von ILs mit Dithiocarbamat/Trithiocarbonat Anionen

3.1.1. Dimethylpyrrolidiniumdiethyldithiocarbamat (1)

3.10 g DMPyr[O₂COMe] ($M = 175.23 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 17.69 mmol) wurden in 20 ml MeCN gelöst. Anschließend wurden 1.37 g Et₂NH ($M = 73.14 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 18.1 mmol, 1.02 eq) und 1.32 g CS₂ ($M = 76.13 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 17.33 mmol, 0.98 eq) zugegeben. Es wurde eine Gasentwicklung beobachtet. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h gerührt und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde bei 50 °C für 2 h getrocknet. Es wurden 4.01 g eines schwach gelben Pulvers **1** ($M = 248.45 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 16.13 mmol, 91%) erhalten.



Analytik:

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN): δ /ppm = 1.16 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, H_6 , 6H), 2.18-2.19 (m, H_2 , 4H), 3.15 (s, H_3 , 6H), 3.56 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_1 , 4H), 4.09 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, H_5 , 4H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₃CN): δ /ppm = 12.9 (s, C_6), 22.7 (s, C_2), 47.5 (s, C_5), 52.7 (t, $^1J_{\text{CN}} = 4.1$ Hz, C_3), 66.7 (t, $^1J_{\text{CN}} = 3.1$ Hz, C_1), 214.6 (s, C_4).

ESI(+)-HRMS (MeOH): m/z gef. (ber.): 100.1121 (100.1121, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N} = [\text{DMPyr}]^+$).

ESI(-)-HRMS (MeOH): m/z gef. (ber.): 148.0262 (148.0260, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2 = [\text{S}_2\text{CNEt}_2]^-$).

Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 52.91 (53.18), H: 9.75 (9.74), N: 11.21 (11.28), S: 25.50 (25.81), So.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2967$ m, 2926 m, 2867 w, 1668 w, 1457 m, 1391 m, 1364 m, 1303 m, 1248 s, 1208 s, 1110 s, 1067 m, 985 vs, 933 m, 909 s, 833 m, 772 w, 728 w, 569 w, 507 w, 470 w, 429 w.

Schmelz-/Zersetzungstemperatur: (T_s : 25 °C, T_E : 200 °C, 5 $\frac{\text{K}}{\text{min}}$):

$T_{\text{M(Opt.)}} = 105$ °C, $T_{\text{D(Opt.)}} = 135$ °C.

TGA: (T_s : 25 °C, T_E : 600 °C, 10 $\frac{\text{K}}{\text{min}}$):

1 Stufe, 3%-Abbau: 143 °C, T_{MA} : 245 °C, Gesamtmassenabbau: 100%.

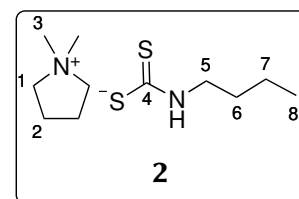
SDTA: $T_{\text{M(Onset)}}$: 102 °C, $T_{\text{M(Max)}}$: 108 °C, $T_{\text{D(Onset)}}$: 155 °C, $T_{\text{D(Max)}}$: 215 °C.

TGA-MS: gef. Massen (30 - 130 u)

m/z: 38, 41, 42, 43, 44, 45, 55, 56, 57, 59, 60, 61, 71, 72, 84, 85, 86, 88, 91, 116.

3.1.2. Dimethylpyrrolidinium-*n*-butyldithiocarbamat (2)

2.26 g DMPyr[O₂COMe] ($M = 175.23 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 12.90 mmol, 1.00 eq) wurden in 15 ml MeCN vorgelegt und mit 970 mg *n*BuNH₂ ($M = 73.13 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 13.26 mmol, 1.03 eq) und 1.08 g CS₂ ($M = 76.13 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 14.19 mmol, 1.10 eq) versetzt. Es wurde eine Gasentwicklung sowie eine Färbung des Reaktionsgemischs nach tiefrot, die im Verlauf der Reaktion verblasst, beobachtet. Desweiteren fiel während der Reaktion ein Niederschlag aus.



Die Reaktionstemperatur wurde für 60 min auf 60 °C erhöht, wodurch eine klare Lösung erhalten wurde. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt. Es wurden 2.75 g eines farblosen Feststoffs ($M = 248.45 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 11.07 mmol, 86%) erhalten.

Analytik:

^1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ /ppm = 0.86 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_8 , 3H), 1.24 (sext, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, H_7 , 2H), 1.42 (quint, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, H_6 , 2H), 2.07-2.13 (m, H_2 , 4H), 3.10 (s, H_3 , 6H), 3.34 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$, H_5 , 2H), 3.47 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, H_1 , 4H), 7.88 (s(br), NH^nBu , 1H).

^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ /ppm = 13.8 (s, C_8), 19.8 (s, C_7), 21.4 (s, C_2), 30.7 (s, C_6), 46.1 (s, C_5), 51.0 (t, $^1J_{\text{CN}} = 3.9$ Hz, C_3), 64.7 (t, $^1J_{\text{CN}} = 3.1$ Hz, C_1), 214.7 (s, C_4).

ESI(+)-HRMS (MeOH): m/z gef. (ber.): 100.1132 (100.1121, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N} = [\text{DMPyr}]^+$).

ESI(-)-HRMS (MeOH): m/z gef. (ber.): 148.0263 (148.0260, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2 = [\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu}]^-$).

Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 52.90 (53.18), H: 9.75 (9.74), N: 11.27 (11.28), S: 26.33 (25.81), Ho, So.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3172$ m, 2953 m, 2924 m, 2862 w, 1663 w, 1600 w, 1492 s, 1467 s, 1378 w, 1350 w, 1280 s, 1252 m, 1217 m, 1152 m, 1076 m, 1047 m, 987 m, 920 vs, 820 m, 733 m, 650 m, 610 m, 577 m, 507 m, 459 m, 435 m.

Zersetzungstemperatur: (T_s : 25 °C, T_E : 200 °C, 5 $\frac{\text{K}}{\text{min}}$): $T_{\text{D(Opt.)}} = 160$ °C.

TGA: (T_s : 25 °C, T_E : 600 °C, 10 $\frac{\text{K}}{\text{min}}$):

1 Stufe, 3%-Abbau: 151 °C, T_{MA} : 174 °C, Gesamtmassenabbau: 100%.

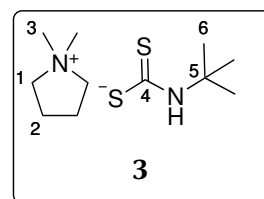
SDTA: $T_{\text{D(Onset)}}$: 142 °C, $T_{\text{D(Max)}}$: 157 °C.

TGA-MS: gef. Massen (30 - 130 u) bei 184 °C

m/z : 32, 38, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 71, 72, 76, 82, 84, 85, 100, 114, 115.

3.1.3. Dimethylpyrrolidinium-*tert*-butyldithiocarbamat (3)

1.44 g DMPyr[O_2COME] ($M = 175.23 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 8.22 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 ml MeCN vorgelegt und anschließend 640 mg $^t\text{BuNH}_2$ ($M = 73.13 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 8.75 mmol, 1.06 eq) und 625 mg CS_2 ($M = 76.13 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 8.21 mmol, 1.00 eq) zugegeben. Es wurde eine Gasentwicklung sowie eine Färbung der Reaktionsmischung nach tiefrot, die im Verlauf der



Reaktion langsam verblasst, beobachtet. Desweiteren fiel während der Reaktion ein Niederschlag aus. Die Reaktionstemperatur wurde für 120 min auf 50 °C erhöht, wodurch eine klare Lösung erhalten wurde. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt. Es wurden 1.91 g eines farblosen Feststoffs ($M = 248.45 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 7.69 mmol, 94%) erhalten.

Analytik:

^1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ /ppm = 1.40 (s, H_6 , 9H), 2.08-2.10 (m, H_2 , 4H), 3.11 (s, H_3 , 6H), 3.49 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, H_1 , 4H), 7.40 (s(br), NH , 1H).

^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ /ppm = 21.3 (s, C_2), 28.6 (s, C_6), 50.9 (t, $^1J_{\text{CN}} = 3.9$ Hz, C_3), 53.5 (s, C_5), 64.7 (t, $^1J_{\text{CN}} = 3.1$ Hz, C_1), 215.3 (s, C_4).

ESI(+)-HRMS (MeOH): m/z gef. (ber.): 100.1121 (100.1121, $C_6H_{14}N = [DMPyr]^+$).

ESI(-)-HRMS (MeOH): m/z gef. (ber.): 148.0262 (148.0260, $C_5H_{10}NS_2 = [S_2CNH^tBu]^-$), 179.9982 (179.9982, $C_5H_{10}NS_3 = S_3CNH^tBu^-$).

Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 53.03 (53.18), H: 9.59 (9.74), N: 11.53 (11.28), S: 25.56 (25.81).

IR: $\tilde{\nu}/cm^{-1} = 3170$ m, 2995 m, 2961 m, 2923 m, 1499 m, 1473 m, 1446 m, 1418 w, 1386 m, 1351 m, 1294 s, 1235 s, 1207 s, 1128 m, 1043 w, 1001 w, 971 vs, 938 m, 919 m, 890 s, 822 w, 760 w, 729 m, 669 s, 582 w, 512 m, 462 w.

Zersetzungstemperatur: (T_s : 25 °C, T_E : 200 °C, 5 $\frac{K}{min}$): $T_{D(Opt.)} = 173$ °C.

TGA: (T_s : 25 °C, T_E : 600 °C, 10 $\frac{K}{min}$):

1 Stufe, 3%-Abbau: 146 °C, T_{MA} : 167 °C, Gesamtmassenabbau: 100%.

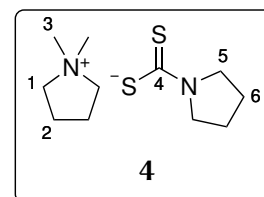
SDTA: $T_{D(Onset)}$: 154 °C, $T_{D(Max)}$: 170 °C.

TGA-MS: gef. Massen (30 - 130 u) m/z: 32, 34, 38, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 53, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 71, 72, 76, 82, 84, 85, 91, 100, 115, 116.

XRD: DMPyr[S_2CNH^tBu] aus THF/ n Pentan (vgl. Kristall 2).

3.1.4. Dimethylpyrrolidiniumpyrrolidindithiocarbat (4)

819 mg DMPyr[O_2COMe] ($M = 175.23 \frac{g}{mol}$, 4.67 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 ml MeOH vorgelegt und mit 341 mg Pyrrolidin ($M = 71.1 \frac{g}{mol}$, 4.80 mmol, 1.06 eq) und 361 mg CS_2 ($M = 76.13 \frac{g}{mol}$, 4.74 mmol, 1.00 eq) versetzt. Es wurde eine Gasentwicklung beobachtet. Die Reaktionstemperatur wurde für 120 min auf 50 °C erhöht. Das Lösungsmittel der klaren, farblosen Lösung wurde im Feinvakuum entfernt. Es wurden 1.14 g eines farblosen Feststoffs ($M = 246.43 \frac{g}{mol}$, 4.62 mmol, 99%) erhalten.



Analytik:

1H -NMR (300 MHz, CD_3CN): δ /ppm = 1.83-1.91 (m, H_6 , 4H), 2.10-2.26 (m, H_2 , 4H), 3.13 (s, H_3 , 6H), 3.53 (s(br), H_1 , 4H), 3.68-3.83 (m, H_5 , 4H).

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_3CN): δ /ppm = 22.3 (s, C_2), 26.4 (s, C_6), 52.3 (t, $^1J_{CN} = 4.1$ Hz, C_3), 53.8 (s, C_5), 66.3 (t, $^1J_{CN} = 3.2$ Hz, C_1), 210.7 (s, C_4).

ESI(+)-HRMS (MeOH): m/z gef. (ber.): 100.1118 (100.1121, $C_6H_{14}N = [DMPyr]^+$).

ESI(-)-HRMS (MeOH): m/z gef. (ber.): 148.0262 (148.0260, $C_5H_8NS_2 = [S_2CPyr]^-$).

Elementaranalytik: gef. (ber.)

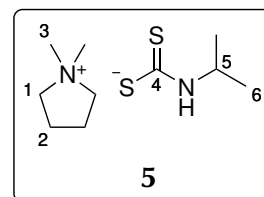
C: 54.03 (53.61), H: 9.33 (9.00), N: 11.47 (11.37), S: 25.68 (26.02), Ho, So.

IR: $\tilde{\nu}/cm^{-1} = 2964$ m, 2860 m, 1470 m, 1443 w, 1351 s, 1324 m, 1240 m, 1212 m, 1180 w, 1161 w, 1108 w, 1002 s, 941 vs, 914 m, 821 m, 701 m, 584 w, 445 m, 426 s.

XRD: DMPyr[S_2CPyr] aus MeCN/Et₂O (vgl. Kristall 3).

3.1.5. Dimethylpyrrolidinium-*isopropyldithiocarbamat* (5)

1.08 g DMPyr[O₂COMe] ($M = 175.23 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 6.16 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 ml MeOH vorgelegt und mit 414 mg ⁱPrNH₂ ($M = 59.11 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 7.00 mmol, 1.10 eq) und 511 mg CS₂ ($M = 76.13 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 6.71 mmol, 1.08 eq) versetzt. Es wurde eine Gasentwicklung beobachtet. Die Reaktionstemperatur wurde für 120 min auf 50 °C erhöht. Das Lösungsmittel der farblosen Lösung wurde im Feinvakuum entfernt. Es wurden 1.38 g eines farblosen Feststoffs ($M = 234.42 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 5.89 mmol, 95%) erhalten.



Analytik:

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN): δ /ppm = 1.11 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, H₆, 6H), 2.15-2.21 (m, H₂, 4H), 3.12 (s, H₃, 6H), 3.40 - 3.59 (m, H₁, 4H), 4.49 (dsept, ³J_{HH} = 6.6 Hz, ³J_{HH} = 8.4 Hz, H₅, 1H), 7.34 (s, NHⁱPr, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₃CN): δ /ppm = 22.4 (s, C₆), 22.7 (s, C₂), 48.7 (s, C₅), 52.8 (t, ¹J_{CN} = 4.1 Hz, C₃), 66.8 (t, ¹J_{CN} = 3.2 Hz, C₁), 216.1 (s, C₄).

Elementaranalytik: gef. (ber.)

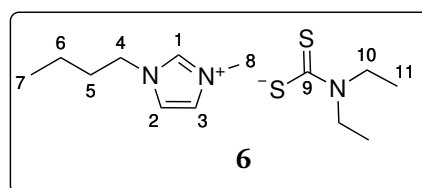
C: 50.97 (51.24), H: 9.64 (9.46), N: 11.57 (11.95), S: 25.54 (27.35).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3170 w, 2964 m, 2927 wm, 2866 w, 1661 w, 1497 w, 1459 s, 1356 w, 1304 m, 1277 m, 1249 s, 1209 m, 1173 m, 1112 m, 1066 m, 1046 w, 974 vs, 935 s, 911 s, 863 w, 833 s, 772 w, 725 m, 662 m, 572 m, 507 w, 466 m, 429 m.

XRD: DMPyr[S₂CNHⁱPr] aus MeCN/Et₂O (vgl. Kristall 4).

3.1.6. *n*-Butylmethylimidazoliumdiethyldithiocarbamat (6)

996 mg BMIM-CO₂ ($M = 182.22 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 5.47 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 ml MeOH gelöst. Anschließend wurden 414 mg Et₂NH ($M = 73.13 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 5.66 mmol, 1.03 eq) und 440 mg CS₂ ($M = 76.13 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 5.78 mmol, 1.05 eq) zugegeben.



Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min auf 60 °C erhitzt,

wobei eine schwache Gasentwicklung beobachtet wurde und sich die Reaktionslösung leicht trübte. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel des Filtrats im Feinvakuum entfernt. Es wurden 1.42 g eines farblosen, viskosen Öls ($M = 287.48 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 4.94 mmol, 90%) erhalten.

Analytik:

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ /ppm = 0.89 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, H₇, 3H), 1.08 (t, ³J_{HH} = 6.9 Hz, H₁₁, 6H), 1.26 (sext, ³J_{HH} = 7.4 Hz, H₆, 2H), 1.77 (quint, ³J_{HH} = 7.3 Hz, H₅, 2H), 3.88 (s, H₈, 3H), 4.00 (q, ³J_{HH} = 6.9 Hz, H₁₀, 4H), 4.20 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, H₄, 2H), 7.72 (s, H₃, 1H), 7.80 (s, H₂, 1H), 9.51 (s, H₁, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ /ppm = 12.5 (s, C₁₁), 13.2 (s, C₇), 18.7 (s, C₆), 31.4 (s, C₅), 35.6 (s, C₈), 45.9 (s, C₁₀), 48.4 (s, C₄), 122.1 (s, C₂), 123.4 (s, C₃), 137.0 (s, C₁), 212.3 (s, C₉).

ESI(+)-HRMS (MeOH): m/z gef. (ber.): 139.1233 (139.1230, $C_8H_{15}N_2 = [BMIM]^+$).

ESI(-)-HRMS (MeOH): m/z gef. (ber.): 148.0264 (148.0260, $C_5H_{10}NS_2 = [S_2CNEt_2]^-$).

Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 54.33 (54.31), H: 8.44 (8.77), N: 14.72 (14.62), S: 20.87 (22.30).

IR: $\tilde{\nu}/cm^{-1} = 3047$ w, 2959 m, 2928 m, 2867 w, 1667 m, 1563 m, 1505 w, 1459 m, 1392 m, 1367 m, 1303 w, 1250 s, 1210 s, 1167 m, 1113 s, 1068 m, 985 vs, 909 s, 835 m, 749 m, 652 m, 620 w, 569 m, 507 w, 470 w, 429 w.

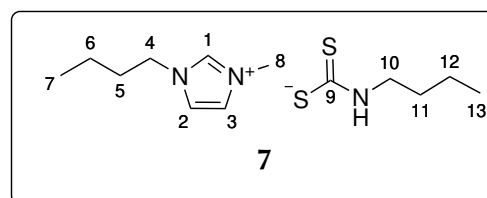
TGA: (T_s : 25 °C, T_E : 600 °C, 10 $\frac{K}{min}$):

1 Stufe, 3%-Abbau: 180 °C, T_{MA} : 211 °C, Gesamtmassenabbau: 99%.

SDTA: $T_{D(Onset)}$: 176 °C, $T_{D(Max)}$: 212 °C.

3.1.7. *n*-Butylmethylimidazolium-*n*-butyldithiocarbamat (7)

1.02 g BMIM- CO_2 ($M = 182.22 \frac{g}{mol}$, 5.60 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 ml MeOH gelöst. Anschließend wurden 425 mg $nBuNH_2$ ($M = 73.13 \frac{g}{mol}$, 5.81 mmol, 1.04 eq) und 447 mg CS_2 ($M = 76.13 \frac{g}{mol}$, 5.87 mmol, 1.05 eq) zugegeben. Das Reaktions-



gemisch wurde für 30 min auf 60 °C erhitzt, wobei eine Gasentwicklung beobachtet wurde und sich die Reaktionslösung leicht eintrübt. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Es wurden 1.52 g eines farblosen, viskosen Öls ($M = 287.48 \frac{g}{mol}$, 5.29 mmol, 95%) erhalten.

Analytik:

1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ /ppm = 0.83-0.92 (m, $H_{7,13}$, 6H), 1.17-1.47 (m, $H_{6,12}$, 4H), 1.42 (quint, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, H_{11} , 2H), 1.77 (quint, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, H_5 , 2H), 3.35 (q, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, H_{10} , 2H), 3.87 (s, H_8 , 3H), 4.19 (t, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, H_4 , 2H), 7.72 (s, H_3 , 1H), 7.79 (s, H_2 , 1H), 7.93 (s(br), NH, 1H), 9.36 (s, H_1 , 1H).

^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ /ppm = 13.2 (s, C_7), 13.8 (s, C_{13}), 18.7 (s, C_6), 19.7 (s, C_{12}), 30.7 (s, C_{11}), 31.3 (s, C_5), 35.7 (s, C_8), 46.1 (s, C_{10}), 48.4 (s, C_4), 122.2 (s, C_2), 123.5 (s, C_3), 136.8 (s, C_1), 214.6 (s, C_9).

ESI(+)-HRMS (MeOH): m/z gef. (ber.): 139.1233 (139.1230, $C_8H_{15}N_2 = [BMIM]^+$).

ESI(-)-HRMS (MeOH): m/z gef. (ber.): 148.0266 (148.0260, $C_5H_{10}NS_2 = [S_2CNH^nBu]^-$).

Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 54.43 (54.31), H: 8.55 (8.77), N: 15.21 (14.62), S: 21.74 (22.30), So.

IR: $\tilde{\nu}/cm^{-1} = 3136$ w, 3053 m, 2955 s, 2928 s, 2865 m, 1666 w, 1563 m, 1495 m, 1460 s, 1375 w, 1280 s, 1219 m, 1161 s, 1026 w, 989 w, 924 vs, 852 w, 822 w, 738 m, 651 m, 618 s, 530 w, 506 w, 454 w.

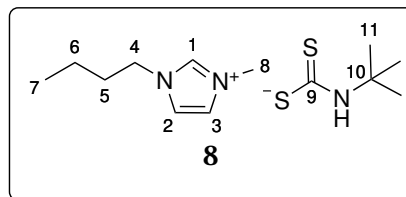
TGA: (T_s : 25 °C, T_E : 600 °C, 10 $\frac{K}{min}$):

1 Stufe, 3%-Abbau: 174 °C, T_{MA} : 266 °C, Gesamtmassenabbau: 99%.

SDTA: $T_{D(Onset)}$: 167 °C, $T_{D(Max)}$: 206 °C.

3.1.8. *n*-Butylmethylimidazolium-*tert*-butyldithiocarbamat (8)

1.67 g BMIM-CO₂ ($M = 182.22 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 9.16 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 ml MeCN vorgelegt und anschließend mit 670 mg *t*BuNH₂ ($M = 73.13 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 9.16 mmol, 1.00 eq) und 700 mg CS₂ ($M = 76.13 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 9.19 mmol, 1.00 eq) versetzt. Es wurde



eine Gasentwicklung sowie eine Färbung der Reaktionsmischung nach tiefrot, die im Verlauf von 4 h langsam verblasst, beobachtet. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt. Es wurden 2.59 g eines schwach rötlichen Öls ($M = 287.48 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 9.01 mmol, 98%) erhalten.

Analytik:

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN): δ /ppm = 0.92 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_7 , 3H), 1.32 (sext, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, H_6 , 2H), 1.47 (s, H_{11} , 9H), 1.83 (quint, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, H_5 , 2H), 3.92 (s, H_8 , 3H), 4.25 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_4 , 2H), 7.39 (s, H_3 , 1H), 7.43 (s, H_2 , 1H), 7.52 (s(br), NH, 1H), 9.69 (s, H_1 , 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₃CN): δ /ppm = 13.7 (s, C_7), 20.1 (s, C_6), 29.0 (s, C_{11}), 32.8 (s, C_5), 36.8 (s, C_8), 50.1 (s, C_4), 55.1 (s, C_{10} , 1H), 123.0 (s, C_2), 124.3 (s, C_3), 138.8 (s, C_1), 217.6 (s, C_9).

ESI(+)-HRMS (MeCN): m/z gef. (ber.): 139.1230 (139.1230, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2 = [\text{BMIM}]^+$).

ESI(-)-HRMS (MeCN): m/z gef. (ber.): 148.0262 (148.0260, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2 = [\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu}]^-$).

Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 53.95 (54.31), H: 8.56 (8.77), N: 15.06 (14.62), S: 21.87 (22.30), Ho, No, So.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3372$ w, 3132 m, 2957 s, 2870 m, 1666 w, 1563 m, 1464 m, 1442 m, 1385 m, 1356 m, 1294 s, 1237 s, 1208 s, 1164 s, 1044 m, 970 vs, 922 m, 889 s, 756 m, 675 m, 652 m, 620 m, 597 m, 545 m, 510 m, 459 w.

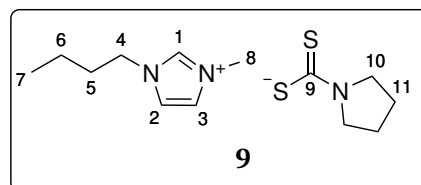
TGA: (T_s : 25 °C, T_E : 600 °C, 10 $\frac{\text{K}}{\text{min}}$):

1 Stufe, 3%-Abbau: 137 °C, T_{MA} : 183 °C, Gesamtmassenabbau: 97%.

SDTA: $T_{\text{D(Onset)}}$: 148 °C, $T_{\text{D(Max)}}$: 181 °C.

3.1.9. *n*-Butylmethylimidazoliumpyrrolidindithiocarbamat (9)

1.03 g BMIM-CO₂ ($M = 182.22 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 5.65 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 ml MeOH vorgelegt und mit 448 mg Pyrrolidin ($M = 71.12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 6.30 mmol, 1.10 eq) und 433 mg CS₂ ($M = 76.13 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 5.69 mmol, 1.01 eq) versetzt. Es wurde



eine Gasentwicklung beobachtet. Nach einer Reaktionszeit von 120 min wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Es wurden 1.59 g eines schwach gelben Öls ($M = 285.5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 5.57 mmol, 99%) erhalten.

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): δ /ppm = 0.91 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_7 , 3H), 1.31 (sext, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, H_6 , 2H), 1.75-1.85 (m, H_5 , 2H), 1.80 (quint, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, H_5 , 2H), 1.85-1.92 (m, H_{11} , 4H), 3.70-3.82 (m, H_{10} , 4H), 3.91 (s, H_8 , 3H), 4.24 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_4 , 2H), 7.39 (s, H_3 , 1H), 7.44 (s, H_2 , 1H), 9.75 (s, H_1 , 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3CN): δ /ppm = 13.7 (s, C_7), 20.0 (s, C_6), 26.8 (s, C_{11}), 32.8 (s, C_5), 36.8 (s, C_8), 50.1 (s, C_4), 54.2 (s, C_{10}), 123.0 (s, C_2), 124.3 (s, C_3), 138.9 (s, C_1), 210.7 (s, C_9).

ESI(+)-HRMS (MeOH): m/z gef. (ber.): 139.1227 (139.1230, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2 = [\text{BMIM}]^+$).

ESI(-)-HRMS (MeOH): m/z gef. (ber.): 146.0099 (146.0104, $\text{C}_5\text{H}_8\text{NS}_2 = [\text{S}_2\text{CPyr}]^-$).

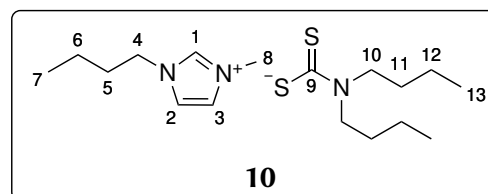
Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 54.85 (54.70), H: 8.47 (8.12), N: 14.87 (14.72), S: 21.65 (22.46), So.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3130$ w, 3046 w, 2956 m, 2871 m, 2863 m, 1633 w, 1578 m, 1561 m, 1459 s, 1426 m, 1358 s, 1323 m, 1262 m, 1212 w, 1163 s, 1102 m, 996 s, 940 s, 911 m, 864 w, 824 m, 764 m, 725 m, 699 w, 650 w, 619 m, 445 m, 420 s.

3.1.10. *n*-Butylmethylimidazoliumpyrrolidindithiocarbamat (10)

8.81 g einer 30%-igen methanolischen Lösung von $\text{BMIM}[\text{O}_2\text{COMe}]$ ($M = 214.27 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 12.33 mmol, 1.00 eq) wurden mit 1.70 g $^n\text{Bu}_2\text{NH}$ ($M = 129.1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 13.17 mmol, 1.07 eq) und 950 mg CS_2 ($M = 76.13 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 12.48 mmol, 1.01 eq) versetzt. Es wurde eine Gasentwicklung



beobachtet. Nach einer Reaktionszeit von 120 min bei 50 °C wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Es wurden 3.56 g eines schwach gelben Öls ($M = 343.6 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 10.36 mmol, 84%) erhalten.

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ /ppm = 0.84-0.94 (m, $H_{7,13}$, 9H), 1.18-1.31 (m, $H_{6,12}$, 6H), 1.58 (quint, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_{11} , 4H), 1.77 (quint, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, H_5 , 5H), 3.85-3.97 (m, $H_{8,10}$, 7H), 4.22 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, H_4 , 2H), 7.73 (s, H_3 , 1H), 7.81 (s, H_2 , 1H), 9.63 (s, H_1 , 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ /ppm = 13.7 (s, C_7), 14.4 (s, C_{13}), 19.3 (s, C_6), 20.3 (s, C_{12}), 29.6 (s, C_{11}), 32.0 (s, C_5), 36.1 (s, C_8), 48.9 (s, C_4), 52.4 (s, C_{10}), 122.7 (s, C_2), 124.0 (s, C_3), 137.8 (s, C_1), 213.4 (s, C_9).

ESI(+)-HRMS (MeOH): m/z gef. (ber.): 139.1229 (139.1230, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2 = [\text{BMIM}]^+$).

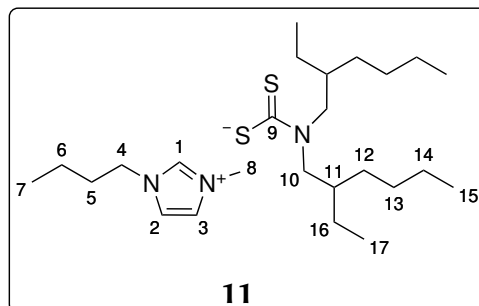
ESI(-)-HRMS (MeOH): m/z gef. (ber.): 204.0866 (204.0866, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NS}_2 = [\text{S}_2\text{CNBu}_2]^-$).

Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 59.51 (59.43), H: 9.22 (9.68), N: 12.31 (12.23), S: 17.10 (18.66).

3.1.11. *n*-Butylmethylimidazoliumbis(2-ethyl-*n*-hexyl)dithiocarbamat (11)

1.26 g BMIM-CO₂ ($M = 182.22 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 6.91 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 ml MeOH vorgelegt und mit 1.67 g ⁱOct₂NH ($M = 241.46 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 6.92 mmol, 1.00 eq) und 525 mg CS₂ ($M = 76.13 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 6.90 mmol, 1.00 eq) versetzt. Es wurde eine Gasentwicklung beobachtet. Nach einer Reaktionszeit von 120 min bei 50 °C wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Es wurden 3.04 g eines schwach gelben Öls ($M = 455.81 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 6.67 mmol, 97%) erhalten.



Analytik:

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN): δ /ppm = 0.83-1.03 (m, $H_{7,15,17}$, 15H), 1.25-1.43 (m, $H_{6,12,13,14,16}$, 18H), 1.85 (quint, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, H_5 , 2H), 2.01-2.20 (m, H_{11} , 2H), 3.91 (s, H_8 , 3H), 3.97-4.35 (m, $H_{4,10}$, 6H), 7.37 (s, H_3 , 1H), 7.40 (s, H_2 , 1H), 9.24 (s, H_1 , 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₃CN): δ /ppm = 11.4 (s, C_{17}), 13.8 (s, C_7), 14.5 (s, C_{15}), 20.1 (s, C_6), 24.0 (s, C_{16}), 24.8 (s, C_{14}), 29.7 (s, C_{13}), 31.6 (s, C_{12}), 32.2 (s, C_5), 36.8 (s, C_8), 38.3 (s, C_{11}), 50.1 (s, C_4), 56.8 (s, C_{10}), 122.9 (s, C_2), 124.3 (s, C_3), 139.2 (s, C_1), 216.6 (s, C_9).

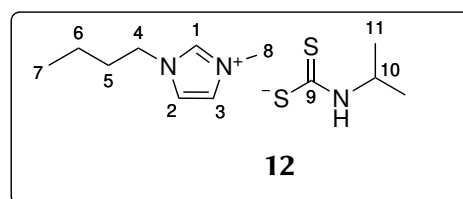
ESI(+)-HRMS (MeOH): m/z gef. (ber.): 139.1229 (139.1230, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2 = [\text{BMIM}]^+$).

ESI(-)-HRMS (MeOH): m/z gef. (ber.): 316.2138 (316.2138, $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{NS}_2 = [\text{S}_2\text{CN}^i\text{Oct}_2]^-$).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2956$ vs, 2925 vs, 2871 s, 2857 s, 1669 vw, 1635 vw, 1563 m, 1458 s, 1393 w, 1377 w, 1351 m, 1261 m, 1215 w, 1177 vs, 1114 s, 972 s, 892 w, 811 w, 763 m, 651 w, 623 m, 559 w, 486 w, 413 w.

3.1.12. *n*-Butylmethylimidazolium-iso-propyldithiocarbamat (12)

8.86 g einer 30%-igen methanolischen Lösung von BMIM[O₂COMe] ($M = 214.27 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 12.40 mmol, 1.00 eq) wurden mit 826 mg ⁱPrNH₂ ($M = 59.11 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 13.97 mmol, 1.12 eq) und 950 mg CS₂ ($M = 76.13 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 12.48 mmol, 1.01 eq) versetzt. Es wurde eine Gasentwicklung



beobachtet. Nach einer Reaktionszeit von 120 min bei 50 °C wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Es wurden 3.35 g eines schwach gelben Öls ($M = 273.46 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 12.3 mmol, 99%) erhalten.

Analytik:

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN): δ /ppm = 0.94 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_7 , 4H), 1.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, H_{11} , 6H), 1.33 (sext, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, H_6 , 3H), 1.81 (quint, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, H_5 , 3H), 3.85 (s, H_8 , 3H), 4.16 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_4 , 2H), 4.50 (dsept, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, H_{10} , 1H), 7.34 (s, H_3 , 1H), 7.37 (s, H_2 , 1H), 8.86 (s, H_1 , 1H).

Anmerkung: Das Proton der NH-Funktion liegt als breites Signal bei ca. 7.35 ppm und wird von den beiden Protonen des Imidazoliums H_2 und H_3 überlagert.

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_3CN): δ /ppm = 13.7 (s, C_7), 20.0 (s, C_6), 22.4 (s, C_{11}), 32.7 (s, C_5), 36.2 (s, C_8), 48.7 (s, C_{10}), 50.3 (s, C_4), 123.2 (s, C_2), 124.6 (s, C_3), 136.5 (s, C_1), 216.6 (s, C_9).

ESI(+)-HRMS (MeOH): m/z gef. (ber.):

139.1228 (139.1230, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2 = [\text{BMIM}]^+$).

412.2555 (412.2563, $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{N}_5\text{S}_2 = 2 [\text{BMIM}]^+ + [\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr}]^-$).

ESI(-)-HRMS (MeOH): m/z gef. (ber.):

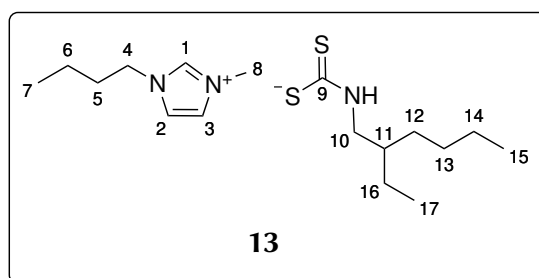
134.0103 (134.0104, $\text{C}_4\text{H}_8\text{NS}_2 = [\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr}]^-$).

407.1435 (407.1437, $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{S}_4 = [\text{BMIM}]^+ + 2 [\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr}]^-$).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3138$ w, 3055 w, 2959 m, 2930 m, 2869 w, 1665 w, 1634 m, 1561 m, 1498 m, 1464 m, 1450 m, 1378 w, 1358 w, 1316 m, 1282 m, 1171 s, 1122 w, 1020 w, 968 s, 938 m, 878 w, 831 m, 791 w, 742 m, 654 m, 623 m, 465 m, 412 w.

3.1.13. *n*-Butylmethylimidazolium-2-ethyl-*n*-hexyldithiocarbamat (13)

1.22 g BMIM-CO_2 ($M = 182.22 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 6.70 mmol, 1.00 eq) in 10 ml MeOH wurden mit 869 mg 2-Ethyl-*n*-hexylamin ($M = 129.25 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 6.72 mmol, 1.00 eq) und 510 mg CS_2 ($M = 76.13 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 6.70 mmol, 1.00 eq) versetzt. Es wurde eine Gasentwicklung beobachtet. Nach einer Reaktionszeit von 120 min bei 50 °C wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum



entfernt. Es wurden 2.15 g eines schwach gelben Öls ($M = 343.59 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 6.25 mmol, 94%) erhalten.

Analytik:

ESI(+)-HRMS (MeOH): m/z gef. (ber.): 139.1227 (139.1230, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2 = [\text{BMIM}]^+$).

ESI(-)-HRMS (MeOH): m/z gef. (ber.): 204.0882 (204.0886, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NS}_2 = [\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Oct}]^-$).

Elementaranalytik: gef. (ber.)

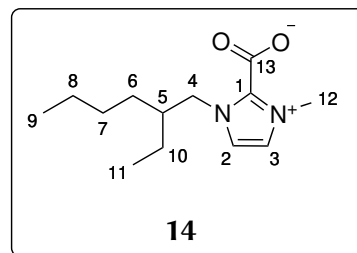
C: 58.5 (59.43), H: 9.79 (9.68), N: 12.35 (12.23), S: 15.78 (18.66), Ho.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3164$ w, 3041 m, 2955 vs, 2928 vs, 2858 m, 1667 w, 1636 w, 1592 w, 1560 m, 1504 s, 1459 s, 1377 m, 1305 s, 1282 s, 1263 s, 1223 w, 1206 m, 1160 vs, 1140 w, 1083 w, 962 vs, 948 vs, 878 m, 847 m, 764 s, 751 s, 651 m, 625 m, 612 m, 546 w.

3.1.14. 2-Ethyl-*n*-hexylmethylimidazolium-2-carboxylat (14)

Die Synthese wurde nach einer modifizierten Vorschrift von HOLBREY *et al.*^[42] durchgeführt.

18.50 g 1-(2-Ethyl-*n*-hexyl)imidazol ($M = 180.30 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 102.61 mmol, 1.00 eq) wurden mit 20 ml MeOH und 27.70 g Dimethylcarbonat ($M = 90.08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 307.50 mmol, 3.00 eq) versetzt und 48 h im geschlossenen System auf 120 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch



wurde im Feinvakuum von allen flüchtigen Bestandteilen entfernt und aus einer MeCN:Et₂O-Mischung (1:1.5) kristallisiert. Es wurden 13.68 g eines farblosen Feststoffs ($M = 238.33 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 57.40 mmol, 56%) isoliert.

Analytik:

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ /ppm = 0.77-0.87 (m, $H_{9,11}$, 6H), 1.08-1.32 (m, $H_{6,7,8,10}$, 8H), 1.80 (hept, $^3J_{\text{HH}} = 6.5 \text{ Hz}$, H_5 , 2H), 3.94 (s, H_{12} , 3H), 4.38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, H_4 , 2H), 7.54 (s, H_3 , 1H), 7.57 (s, H_2 , 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ /ppm = 10.0 (s, C_{11} , 1H), 13.8 (s, C_9 , 1H), 22.3 (s, C_8 , 1H), 22.7 (s, C_{10} , 1H), 27.6 (s, C_9 , 1H), 29.3 (s, C_6 , 1H), 36.4 (s, C_5 , 1H), 39.3 (s, C_{12} , 1H), 51.8 (s, C_4 , 1H), 121.1 (s, C_2 , 1H), 122.0 (s, C_3 , 1H), 142.7 (s, C_1 , 1H), 153.9 (s, C_{12} , 1H).

ESI(+)-HRMS (MeOH): m/z gef. (ber.): 239.1755 (239.1754, $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{EHMIM-CO}_2 + \text{H}^+$).

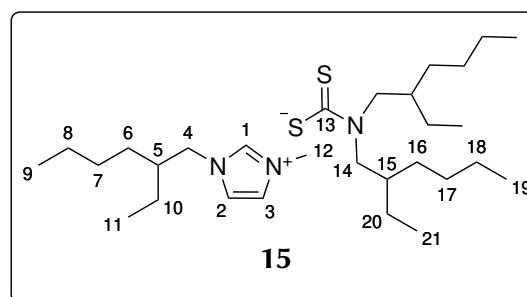
Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 66.37 (65.52), H: 10.14 (9.30), N: 12.21 (11.75).

XRD (Nebenprodukt): MMIM-CO₂ aus MeCN/Et₂O.^[32]

3.1.15. 2-Ethyl-*n*-hexylmethylimidazoliumbis(2-ethyl-*n*-hexyl)dithiocarbamat (15)

2.14 g EHMIM-CO₂ ($M = 238.33 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 8.98 mmol, 1.00 eq) wurden in 15 ml MeOH gelöst und mit 2.17 g ^{*i*}Oct₂NH ($M = 241.46 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 8.99 mmol, 1.00 eq) und 710 mg CS₂ ($M = 76.13 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 9.32 mmol, 1.04 eq) versetzt. Es wurde eine Gasentwicklung beobachtet. Nach einer Reaktionszeit von 120 min bei RT wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Es wurden 4.23 g eines schwach gelben Öls ($M = 511.92 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 8.26 mmol, 92%) isoliert.



Analytik:

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ /ppm =

0.78-0.89 (m, $H_{9,11,19,21}$, 18H), 1.14-1.29 (m, $H_{6,7,8,10,16,17,18,20}$, 24H), 1.75-1.90 (m, H_5 , 1H), 1.93-2.08 (m, H_{15} , 2H), 3.89 (s, H_{12} , 3H), 3.83-4.07 (m, H_{14} , 4H), 4.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, H_4 , 2H), 7.73 (s, H_3 , 1H), 7.77 (s, H_2 , 1H), 9.43 (s, H_1 , 1H).

^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ /ppm = 10.0 (s, C_{11}), 10.7 (s, C_{21}), 13.8 (s, C_9), 13.9 (s, C_{19} , 2H), 22.3 (s, C_8), 22.6 (s, C_{10}), 23.4 (s, C_{18}), 27.6 (s, C_9), 28.2 (s, C_{17}), 29.2 (s, C_6), 30.1 (s, C_{20}), 35.7 (s, C_{15}), 36.7 (s, C_5), 39.0 (s, C_{12}), 52.0 (s, C_4), 55.1 (s, C_{14}), 122.6 (s, C_2), 123.5 (s, C_3), 137.2 (s, C_1), 215.2 (s, C_{13}).

ESI(+)-HRMS (MeOH): m/z gef. (ber.): 195.1860 (195.1865, $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}_2 = [\text{EHMIM}]^+$).

ESI(-)-HRMS (MeOH): m/z gef. (ber.): 316.2147 (316.2138, $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{NS}_2 = [\text{S}_2\text{CN}^i\text{Oct}_2]^-$).

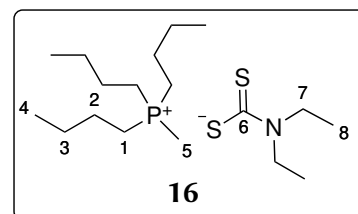
Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 68.73 (68.04), H: 10.88 (11.22), N: 8.69 (8.21), S: 10.46 (12.53).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2956 s, 2924 vs, 2858 s, 1669 w, 1564 m, 1505 w, 1458 s, 1377 m, 1352 w, 1285 w, 1216 s, 1179 m, 1113 s, 972 w, 903 w, 812 w, 764 m, 729 m, 662 w, 624 m, 561 w, 484 w, 419 w.

3.1.16. Tri-*n*-butylmethylphosphoniumdiethyldithiocarbamat (16)

660 mg $\text{P}^n\text{Bu}_3\text{Me}[\text{O}_2\text{COMe}]$ ($M = 292.40 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 2.26 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 ml MeCN gelöst. Anschließend wurden 190 mg Et_2NH ($M = 73.13 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 2.60 mmol, 1.15 eq) und 182 mg CS_2 ($M = 76.13 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 2.39 mmol, 1.06 eq) zugegeben. Das Reaktionsgemisch färbte sich schwach gelb und es wurde eine Gasentwicklung beobachtet. Nach einer Reaktionszeit von 4 h bei RT entfärbte sich die Reaktionslösung und das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt. Es wurden 773 mg eines farblosen, viskosen Öls ($M = 365.62 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 2.11 mmol, 94%) erhalten, das nach 24 h als wachsartiger Feststoff vorlag.



Analytik:

^1H -NMR (300 MHz, CD_3CN): δ /ppm = 0.93 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, H_4 , 9H), 1.15 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, H_8 , 6H), 1.36-1.62 (m, $H_{2,3}$, 12H), 1.84 (d, $^2J_{\text{PH}} = 13.7$ Hz, H_5 , 3H), 2.16-2.33 (m, H_1 , 6H), 4.08 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, H_7 , 4H).

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_3CN): δ /ppm = 4.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 52.4$ Hz, C_5), 13.0 (s, C_8), 13.7 (s, C_4), 20.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 49.5$ Hz, C_1), 24.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4.5$ Hz, C_3), 24.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 15.9$ Hz, C_2), 47.5 (s, C_7), 214.5 (s, C_6).

^{31}P -NMR (121 MHz, CD_3CN): δ /ppm = 32.8 (s).

ESI(+)-HRMS (MeCN): m/z gef. (ber.): 217.2078 (217.2080, $\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{P} = \text{PBu}_3\text{Me}^+$)

ESI(-)-HRMS (MeCN): m/z gef. (ber.): 148.0264 (148.0260, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2 = [\text{S}_2\text{CNEt}_2]^-$).

Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 58.94 (59.13) H: 10.82 (11.03) N: 3.86 (3.83) S: 15.15 (17.54).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2957 m, 2927 m, 2867 m, 1629 w, 1457 m, 1387 m, 1365 m, 1304 m, 1246 s, 1212 s, 1108 s, 1069 m, 987 vs, 935 m, 909 s, 834 m, 815 m, 772 w, 752 w, 716 w, 570 w, 507 w, 468 w, 429 w.

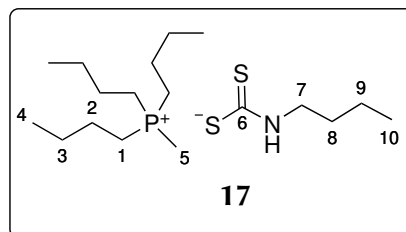
TGA: (T_s : 25 °C, T_E : 600 °C, 10 $\frac{\text{K}}{\text{min}}$):

1 Stufe, 3%-Abbau: 204 °C, T_{MA} : 246 °C, Gesamtmassenabbau: 98%.

SDTA: $T_{\text{M(Onset)}}$: 29 °C, $T_{\text{M(Max)}}$: 35 °C, $T_{\text{D(Onset)}}$: 226 °C, $T_{\text{D(Max)}}$: 246 °C.

3.1.17. Tri-*n*-butylmethylphosphonium-*n*-butyldithiocarbamat (17)

700 mg $P^nBu_3Me[O_2COMe]$ ($M = 292.40 \frac{g}{mol}$, 2.39 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 ml MeCN vorgelegt. Es wurden 190 mg $nBuNH_2$ ($M = 73.13 \frac{g}{mol}$, 2.59 mmol, 1.08 eq) und 188 mg CS_2 ($M = 76.13 \frac{g}{mol}$, 2.47 mmol, 1.03 eq) zugetropft. Das Reaktionsgemisch färbt sich dunkelrot, wobei die Färbung im Laufe der Reaktion wieder abnahm. Es wurde eine



Gasentwicklung beobachtet. Nach einer Reaktionszeit von 4 h bei RT wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Es wurden 868 mg eines farblosen, viskosen Öls ($M = 365.62 \frac{g}{mol}$, 2.37 mmol, 99%) erhalten, das nach 24 h als wachsartiger Feststoff vorlag.

Analytik:

1H -NMR (300 MHz, CD_3CN): δ /ppm = 0.90 (t, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, H_{10} , 3H), 0.94 (t, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, H_4 , 9H), 1.31 (sext, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, H_9 , 2H), 1.41-1.56 (m, $H_{2,3,8}$, 14H), 1.79 (d, $^2J_{PH} = 13.6$ Hz, H_5 , 3H), 2.08-2.30 (m, H_1 , 6H), 3.46 (q, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, H_7 , 2H), 7.43 (s, NH, 1H).

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_3CN): δ /ppm = 4.6 (d, $^1J_{PC} = 52.4$ Hz, C_5), 13.6 (s, C_4), 14.3 (s, C_{10}), 20.6 (d, $^1J_{PC} = 49.6$ Hz, C_1), 21.1 (s, C_9), 24.0 (d, $^3J_{PC} = 4.5$ Hz, C_3), 24.5 (d, $^2J_{PC} = 15.9$ Hz, C_2), 32.1 (s, C_8), 47.6 (s, C_7), 217.5 (s, C_6).

^{31}P -NMR (121 MHz, CD_3CN): δ /ppm = 32.8 (s).

ESI(+)-HRMS (MeCN): m/z gef. (ber.): 217.2078 (217.2080, $C_{13}H_{30}P = PBu_3Me^+$)

ESI(-)-HRMS (MeCN): m/z gef. (ber.): 148.0264 (148.0260, $C_5H_{10}NS_2 = [S_2CNH^nBu]^-$).

Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 59.05 (59.13), H: 10.7 (11.03), N: 4.68 (3.83), S: 16.61 (17.54).

IR: $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3393 w, 3175 w, 2956 s, 2928 s, 2867 s, 2115 w, 1627 w, 1495 m, 1457 s, 1379 m, 1276 s, 1220 m, 1154 m, 1094 w, 1051 w, 995 m, 926 vs, 816 m, 716 m, 661 w, 609 m, 531 m, 451 m.

Schmelz-/Zersetzungstemperatur: (T_s : 25 °C, T_E : 200 °C, $5 \frac{K}{min}$) $T_{M(Opt.)} = 51$ °C, $T_{D(Opt.)} = 135$ °C.

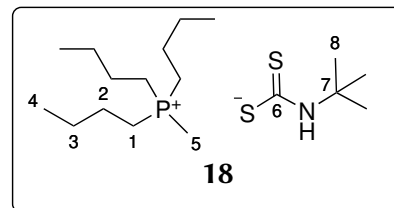
TGA: (T_s : 25 °C, T_E : 600 °C, $10 \frac{K}{min}$): 2 Stufen, 3%-Abbau: 205 °C, 1. Stufe: T_{MA1} : 255 °C, Massenabbau: 75%, 2. Stufe: T_{MA2} : 417 °C, Massenabbau: 20%, Gesamtmassenabbau: 95%.

SDTA: $T_{M(Onset)}$: 50 °C, $T_{M(Max)}$: 53 °C, $T_{D(Onset)}$: 242 °C, $T_{D(Max)}$: 249 °C.

Anmerkung: Die SDTA-Kurve zeigt keine messbare Veränderung des Wärmeflusses bei der zweiten Abbaustufe.

3.1.18. Tri-*n*-butylmethylphosphonium-*tert*-butyldithiocarbamat (18)

853 mg $P^nBu_3Me[O_2COMe]$ ($M = 292.40 \frac{g}{mol}$, 2.91 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 ml MeCN vorgelegt. Es wurden 221 mg $tBuNH_2$ ($M = 73.13 \frac{g}{mol}$, 3.02 mmol, 1.03 eq) und 235 mg CS_2 ($M = 76.13 \frac{g}{mol}$, 3.08 mmol, 1.06 eq) zugetropft. Das Reaktionsgemisch färbt sich dunkelrot, wobei die Färbung im Laufe der Reaktion wieder abnimmt. Es wurde eine Gasentwicklung beobachtet, welche nach 4 h abgeklungen war. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt. Es wurden 1.02 g eines schwach gelben Feststoffs ($M = 365.62 \frac{g}{mol}$, 2.79 mmol, 96%) erhalten.

**Analytik:**

1H -NMR (300 MHz, CD_3CN): δ /ppm = 0.93 (t, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, H_4 , 9H), 1.41-1.57 (m, $H_{2,3,8}$, 21H), 1.81 (d, $^2J_{PH} = 13.7$ Hz, H_5 , 3H), 2.15-2.27 (m, H_1 , 6H), 7.45 (s, NH, 1H).

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_3CN): δ /ppm = 4.6 (d, $^1J_{PC} = 52.7$ Hz, C_5), 13.6 (s, C_4), 20.6 (d, $^1J_{PC} = 49.6$ Hz, C_1), 24.0 (d, $^3J_{PC} = 4.4$ Hz, C_3), 24.5 (d, $^2J_{PC} = 15.9$ Hz, C_2), 29.1 (s, C_8), 54.9 (s, C_7).

Anmerkung: Das quartäre Kohlenstoff der Dithiocarbamatgruppe konnte nicht detektiert werden.

^{31}P -NMR (121 MHz, CD_3CN): δ /ppm = 32.8 (s).

ESI(+)-HRMS (MeCN): m/z gef. (ber.):

217.2078 (217.2080, $C_{13}H_{30}P = [P^nBu_3Me]^+$).

ESI(-)-HRMS (MeCN): m/z gef. (ber.):

148.0259 (148.0260, $C_5H_{10}NS_2 = [S_2CNH^tBu]^-$),

179.9981 (179.9981, $C_5H_{10}NS_3 = S_3CNH^tBu^-$).

Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 59.54 (59.13), H: 10.74 (11.03), N: 3.37 (3.83), S: 16.21 (17.54).

IR: $\tilde{\nu}/cm^{-1} = 3375$ w, 2955 s, 2928 s, 2868 s, 1629 w, 1462 s, 1440 s, 1384 m, 1357 m, 1293 vs, 1236 s, 1206 s, 1125 w, 1096 m, 1043 m, 1006 w, 968 vs, 938 m, 921 m, 887 s, 811 m, 755 m, 717 m, 683 m, 590 w, 540 m, 509 m, 458 w.

Schmelz-/Zersetzungstemperatur: (T_s : 25 °C, T_E : 200 °C, $5 \frac{K}{min}$) $T_{M(Opt.)} = 80$ °C, $T_{D(Opt.)} = 168$ °C.

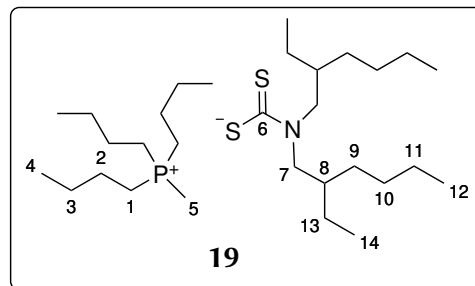
TGA: (T_s : 25 °C, T_E : 600 °C, $10 \frac{K}{min}$): 3 Stufen, 3%-Abbau: 154 °C, 1. Stufe: T_{MA1} : 184 °C, Massenabbau: 32%, 2. Stufe: T_{MA2} : 284 °C, Massenabbau: 43%, 3. Stufe: T_{MA3} : 422 °C, Massenabbau: 23%, Gesamtmassenabbau: 98%.

SDTA: $T_{M(Onset)}$: 85 °C, $T_{M(Max)}$: 94 °C, $T_{D(Onset)}$: 154 °C, $T_{D(Max)}$: 187 °C.

Anmerkung: Die SDTA-Kurve zeigt keine messbare Veränderung des Wärmeflusses bei der zweiten/dritten Abbaustufe.

3.1.19. Tri-*n*-butylmethylphosphoniumbis(2-ethyl-*n*-hexyl)dithiocarbamat (19)

1.36 g $\text{P}^n\text{Bu}_3\text{Me}[\text{O}_2\text{COMe}]$ ($M = 292.40 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 4.65 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 ml MeOH vorgelegt. Es wurden 1.24 g Bis(2-ethyl-*n*-hexyl)amin ($M = 241.46 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 5.14 mmol, 1.11 eq) und 360 mg CS_2 ($M = 76.13 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 4.73 mmol, 1.00 eq) zugetropft. Es wurde eine Gasentwicklung beobachtet. Nach 120 Minuten Reaktionszeit bei 50 °C wurde das Lösungsmittel am Feinvakuum entfernt. Es wurden 2.31 g eines schwach gelben Öls ($M = 533.94 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 4.33 mmol, 93%) erhalten.



Analytik:

^1H -NMR (300 MHz, CD_3CN): δ /ppm = 0.83-1.03 (m, $H_{4,12,14}$, 21H), 1.18-1.43 (m, $H_{12,13,14,16}$, 16H), 1.44-1.63 (m, $H_{2,3}$, 12H), 1.79 (d, $^2J_{\text{PH}} = 13.6$ Hz, H_5 , 3H), 2.03-2.27 (m, $H_{1,8}$, 6H), 3.88-4.37 (m, H_{10} , 1H).

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_3CN): δ /ppm = 4.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 52.7$ Hz, C_5), 11.4 (s, C_{14}), 13.6 (s, C_4), 14.5 (s, C_{12}), 20.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 49.6$ Hz, C_1), 23.9 (s, C_{13}), 24.0 (s, C_3), 24.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 15.9$ Hz, C_2), 24.8 (s, C_{11}), 29.7 (s, C_{10}), 31.6 (s, C_9), 38.3 (s, C_8), 56.8 (s, C_7), 217.0 (s, C_6).

^{31}P -NMR (101 MHz, CD_3CN): δ /ppm = 32.2 (s).

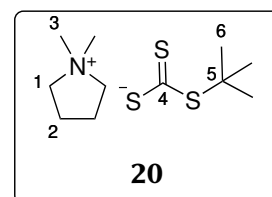
ESI(+)-HRMS (MeOH): m/z gef. (ber.): 217.2076 (217.2080, $\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{P} = \text{P}^n\text{Bu}_3\text{Me}^+$)

ESI(-)-HRMS (MeOH): m/z gef. (ber.): 316.2127 (316.2138, $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{NS}_2 = [\text{S}_2\text{CN}^i\text{Oct}_2]^-$).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2956$ vs, 2926 vs, 2871 vs, 2859 s, 1578 m, 1458 s, 1378 m, 1349 m, 1305 m, 1262 m, 1217 m, 1186 vs, 1102 s, 973 vs, 940 s, 814 m, 764 w, 725 m, 420 w.

3.1.20. Dimethylpyrrolidinium-*tert*-butyltrithiocarbonat (20)

1.58 g $\text{DMPyr}[\text{O}_2\text{COMe}]$ ($M = 175.23 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 9.02 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 ml MeCN vorgelegt und anschließend mit 970 mg $t\text{BuSH}$ ($M = 90.18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 10.8 mmol, 1.20 eq) und 790 mg CS_2 ($M = 76.13 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 10.4 mmol, 1.15 eq) versetzt. Es wurde eine Gasentwicklung und Orangefärbung der Reaktionsmischung beobachtet. Das Reaktions-



gemisch wurde 16 h bei RT gerührt und anschließend auf ca. die Hälfte des Lösungsmittels eingengt. Nach Zugabe von 40 ml Diethylether fiel ein orangefarbener Niederschlag aus, der abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet wurde. Es wurden 2.27 g eines orangefarbener Feststoffs ($M = 265.49 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 8.53 mmol, 95%) erhalten.

Analytik:

^1H -NMR (300 MHz, CD_3CN): δ /ppm = 1.51 (s, H_6 , 9H), 2.15-2.21 (m, H_2 , 4H), 3.09 (s, H_3 , 6H), 3.48 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, H_1 , 4H).

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_3CN): δ /ppm = 22.7 (s, C_2), 29.2 (s, C_6), 51.2 (s, C_5), 52.8 (t, $^1J_{\text{CN}} = 4.1$ Hz,

C_3), 66.8 (t, $^1J_{\text{CN}} = 3.4$ Hz, C_1), 245.2 (s, $S_2CS^t\text{Bu}$).

ESI(+)-HRMS (MeCN): m/z gef. (ber.): 100.1119 (100.1121, $C_6H_{14}N = [DMPyr]^+$).

ESI(-)-HRMS (MeCN): m/z gef. (ber.): 164.9877 (164.9872, $C_5H_9S_3 = [S_2CS^tBu]^-$).

Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 49.60 (49.76), H: 8.45 (8.73), N: 5.42 (5.28), S: 37.29 (36.23), So.

IR: $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 2983 w, 2945 m, 2890 w, 2854 w, 1667 m, 1464 s, 1408 m, 1381 w, 1353 m, 1277 w, 1246 m, 1211 w, 1156 m, 1072 w, 1045 m, 1023 m, 994 vs, 927 m, 809 vs, 649 w, 579 w, 485 w, 431 w.

Schmelz-/Zersetzungstemperatur: (T_s : 25 °C, T_E : 200 °C, 5 $\frac{K}{min}$) $T_{M(Opt.)}$ = 120 °C, $T_{D(Opt.)}$ = 145 °C.

TGA: (T_s : 25 °C, T_E : 600 °C, 10 $\frac{K}{min}$):

1 Stufe, 3%-Abbau: 147 °C, T_{MA} : 194 °C, Gesamtmassenabbau: 100%.

TGA-MS: gef. Massen (30 - 130 u) bei 189 °C

m/z : 32, 38, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 55, 56, 57, 58, 59, 71, 76, 78, 84, 85, 87, 90, 91, 104.

XRD (Zersetzungsprodukt (63)): $DMPyr_2[S_2O_3]$ aus MeCN/Et₂O (vgl. Kristall 17).

3.1.21. *n*-Butylmethylimidazolium-*tert*-butyltrithiocarbonat (21)

1.73 g BMIM-CO₂ ($M = 182.22 \frac{g}{mol}$, 9.49 mmol, 1.00 eq)

wurden in 10 ml MeCN vorgelegt und anschließend mit

890 mg *t*BuSH ($M = 90.18 \frac{g}{mol}$, 9.87 mmol, 1.03 eq) und

737 mg CS₂ ($M = 76.13 \frac{g}{mol}$, 9.68 mmol, 1.02 eq) versetzt.

Es wurde eine Gasentwicklung sowie eine Orangefärbung

der Reaktionsmischung beobachtet. Das Lösungsmittel wurde nach 16 h Reaktionsdauer

im Feinvakuum entfernt. Es wurden 2.71 g eines orangefarbenen Feststoffs ($M = 304.52 \frac{g}{mol}$,

8.89 mmol, 94%) erhalten.

Analytik:

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN): δ /ppm = 0.94 (t, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, H_7 , 3H), 1.33 (sext, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, H_6 , 2H), 1.51 (s, H_{11} , 9H), 1.82 (quint, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, H_5 , 2H), 3.86 (s, H_8 , 3H), 4.17 (t, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, H_4 , 2H), 7.35 (s, H_3 , 1H), 7.40 (s, H_2 , 1H), 8.84 (s, H_1 , 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₃CN): δ /ppm = 13.7 (s, C_7), 20.0 (s, C_6), 29.2 (s, C_{11}), 32.7 (s, C_5), 36.9 (s, C_8), 50.3 (s, C_4), 51.2 (s, C_{10}), 123.2 (s, C_2), 124.5 (s, C_3), 137.6 (s, C_1), 245.3 (s, C_9).

ESI(+)-HRMS (MeCN): m/z gef. (ber.): 139.1230 (139.1230, $C_8H_{15}N_2 = [BMIM]^+$).

ESI(-)-HRMS (MeCN): m/z gef. (ber.): 164.9877 (164.9872, $C_5H_9S_3 = [S_2CS^tBu]^-$).

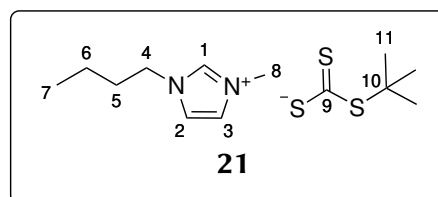
Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 51.37 (51.27), H: 7.71 (7.94), N: 9.49 (9.20), S: 31.28 (31.58), So.

IR: $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3155 w, 3117 w, 3054 m, 3015 m, 2954 m, 2932 m, 2910 m, 2872 w, 1737 w, 1666 m, 1626 w, 1556 m, 1507 w, 1463 m, 1414 w, 1381 w, 1357 m, 1324 m, 1280 m, 1212 w, 1151 s, 1023 s, 993 vs, 875 w, 823 vs, 756 s, 650 m, 621 s, 483 w, 420 w.

Schmelz-/Zersetzungstemperatur: (T_s : 25 °C, T_E : 200 °C, 5 $\frac{K}{min}$) $T_{M(Opt.)}$ = 50 °C, $T_{D(Opt.)}$ = 145 °C.

TGA: (T_s : 25 °C, T_E : 600 °C, 10 $\frac{K}{min}$): 2 Stufen, 3%-Abbau: 144 °C, 1. Stufe: T_{MA1} : 170 °C, Massenab-

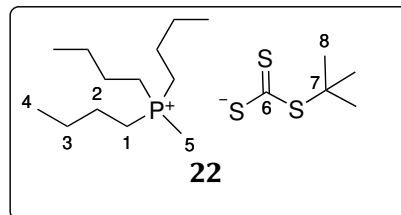


bau: 33%, 2. Stufe: T_{MA2} : 265 °C, Massenabbau: 64%, Gesamtmassenabbau: 97%.

SDTA: $T_{M(Onset)}$: 49 °C, $T_{M(Max)}$: 64 °C, 1. Stufe: $T_{D1(Onset)}$: 145 °C, $T_{D1(Max)}$: 170 °C, 2. Stufe: $T_{D2(Onset)}$: 243 °C, $T_{D2(Max)}$: 268 °C.

3.1.22. Tri-*n*-butylmethylphosphonium-*tert*-butyltrithiocarbonat (22)

1.33 g $P^nBu_3Me[O_2COMe]$ ($M = 292.40 \frac{g}{mol}$, 4.55 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 ml MeCN vorgelegt. Es wurden 520 mg $tBuSH$ ($M = 90.18 \frac{g}{mol}$, 5.77 mmol, 1.27 eq) und 370 mg CS_2 ($M = 76.13 \frac{g}{mol}$, 4.86 mmol, 1.07 eq) zugetropft. Das Reaktionsgemisch färbte sich dunkelrot, wobei die Färbung im Laufe der Reaktion wieder abnahm. Es wurde eine Gasentwicklung beobachtet. Nach 16 h Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und den orangefarbenen wachartigen Feststoff im Feinvakuum getrocknet. Durch 48 h Kühlen der Verbindung auf 4 °C konnten 1.69 g eines orangefarbenen Feststoff ($M = 382.66 \frac{g}{mol}$, 4.41 mmol, 97%) erhalten werden.



Analytik:

1H -NMR (250 MHz, CD_3CN): δ /ppm = 0.94 (t, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, H_4 , 9H), 1.39-1.57 (m, $H_{2,3,8}$, 21H), 1.75 (d, $^2J_{PH} = 13.6$ Hz, H_5 , 3H), 2.07-2.22 (m, H_1 , 6H).

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_3CN): δ /ppm = 4.6 (d, $^1J_{PC} = 52.5$ Hz, C_5), 13.6 (s, C_4), 20.6 (d, $^1J_{PC} = 49.5$ Hz, C_1), 24.0 (d, $^3J_{PC} = 4.5$ Hz, C_3), 24.5 (d, $^2J_{PC} = 15.9$ Hz, C_2), 29.2 (s, C_8), 51.2 (s, C_7), 244.9 (s, C_6).

^{31}P -NMR (121 MHz, CD_3CN): δ /ppm = 32.8 (s).

ESI(+)-HRMS (MeCN): m/z gef. (ber.): 217.2079 (217.2080, $C_{13}H_{30}P = [P^nBu_3Me]^+$)

ESI(-)-HRMS (MeCN): m/z gef. (ber.): 164.9874 (164.9872, $C_5H_9S_3 = [S_2CS^tBu]^-$).

Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 56.39 (56.50), H: 10.13 (10.27), N: 0.07 (0.00), S: 23.56 (25.13), So.

IR: $\tilde{\nu}/cm^{-1} = 2956$ m, 2930 m, 2871 m, 1629 w, 1463 m, 1405 m, 1380 m, 1355 m, 1310 m, 1228 w, 1155 m, 1093 w, 1048 s, 1022 m, 994 vs, 941 w, 858 vs, 815 vs, 754 s, 714 s, 485 m.

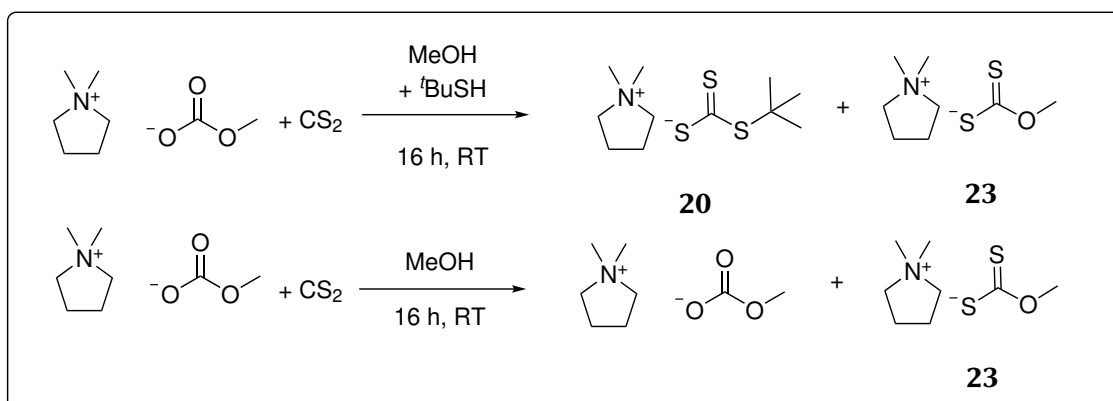
Schmelz-/Zersetzungstemperatur: (T_s : 25 °C, T_E : 200 °C, $5 \frac{K}{min}$) $T_{M(Opt.)} = 48$ °C, $T_{D(Opt.)} = 180$ °C.

TGA: (T_s : 25 °C, T_E : 600 °C, $10 \frac{K}{min}$):

1 Stufe, 3%-Abbau: 172 °C, T_{MA} : 205 °C, Gesamtmassenabbau: 99%.

SDTA: $T_{M(Onset)}$: 49 °C, $T_{M(Max)}$: 53 °C, $T_{D(Onset)}$: 168 °C, $T_{D(Max)}$: 191 °C.

3.1.23. Versuchte Reindarstellung von Dimethylpyrrolidiniummethylxanthogenat (23)



Anmerkung: Bei der Synthese von $\text{DMPyr}[\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu}]$ **20** in MeOH wurde $\text{DMPyr}[\text{S}_2\text{COMe}]$ als Nebenprodukt erhalten und im folgenden nicht erneut beschrieben. Der Versuch der Reindarstellung lautet wie folgt:

588 mg $\text{DMPyr}[\text{O}_2\text{COMe}]$ ($M = 175.23 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 3.36 mmol, 1.00 eq) wurden in 15 ml MeOH vorgelegt und mit 567 mg CS_2 ($M = 76.13 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 7.44 mmol, 2.19 eq) versetzt. Es wurde eine Rotfärbung des Reaktionsgemisch beobachtet. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Es wurden 573 mg eines schwach gelben Feststoffs erhalten, der mit Methylcarbonat verunreinigt war. Eine Isolierung war nicht erfolgreich.

Analytik:

^1H -NMR (300 MHz, CD_3CN): δ /ppm = 2.08-2.26 (m, H_2 , 4H), 3.12 (s, H_3 , 6H), 3.31 (s, H_4 , 3H), 3.51 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, H_1 , 4H).

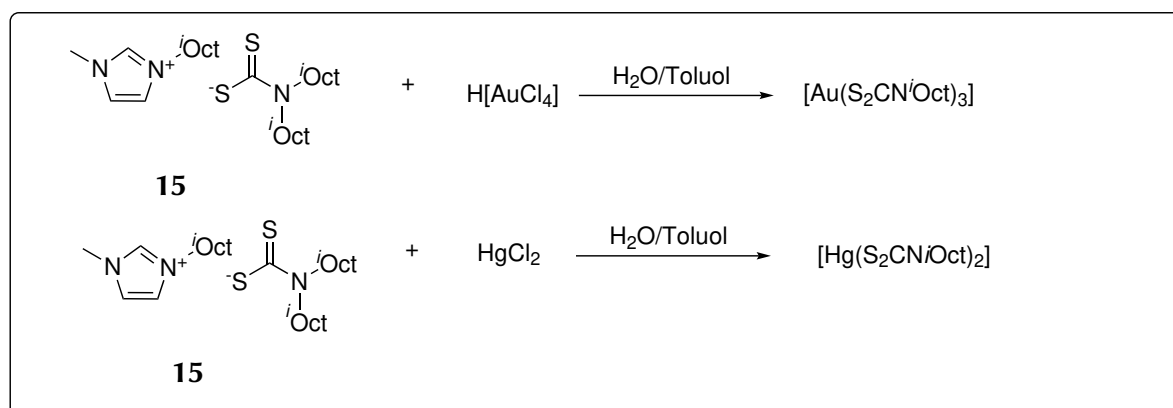
^{13}C -NMR (75 MHz, CD_3CN): δ /ppm = 22.7 (s, C_2), 52.7 (t, $^1J_{\text{CN}} = 4.3$ Hz, C_3), 58.6 (s, C_5), 66.7 (t, $^1J_{\text{CN}} = 3.3$ Hz, C_1), 233.6 (s, C_4).

ESI(+)-HRMS (MeCN): m/z gef. (ber.): 100.1121 (100.1121, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N} = [\text{DMPyr}]^+$).

ESI(-)-HRMS (MeCN): m/z gef. (ber.): 106.9635 (106.9631, $\text{C}_2\text{H}_3\text{OS}_2 = [\text{S}_2\text{COMe}]^-$).

XRD (Zersetzungsprodukt): $\text{DMPyr}[\text{HCO}_3]$ aus CD_3CN (vgl. Kristall 16).

3.2. Extraktion von Au- und Hg-Kationen mit 2-Ethyl-*n*-hexylmethylimidazoliumbis(2-ethyl-*n*-hexyl)dithiocarbamat (15)



64: 55.9 mg $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ ($M = 393.83 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, $142 \mu\text{mol}$, 1.00 eq) wurden in 100.5 g Wasser (100.47 g) aufgelöst und mit einer toluolischen Lösung von $[\text{EHMIM}][\text{S}_2\text{CN}^i\text{Oct}_2]$ **15** ($M = 511.92 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) extrahiert. Die Extraktion wurde insgesamt dreimal durchgeführt:

- 1.Extraktion: 156 mg ($305 \mu\text{mol}$, 2.15 eq) in 41.1 g Toluol,
- 2.Extraktion: 297 mg ($580 \mu\text{mol}$, 4.09 eq) in 40.0 g Toluol,
- 3.Extraktion: 200 mg ($391 \mu\text{mol}$, 2.75 eq) in 44.5 g Toluol).

Es wurden vor der ersten und nach jeder Extraktion eine Probe der wässrigen Phase entnommen. Die toluolischen Lösungen wurden mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. Bei der Zugabe der 1. Extraktionslösung färbte sich das Reaktionsgemisch an der Phasengrenze braun, die anderen Extraktionen zeigten keine Farbänderung. Aus 25 ml der wässrigen Phase konnten nach allen Extraktionsschritten 37 mg eines farblosen Feststoffs gewonnen werden, der mit ESI-Massenspektrometrie untersucht wurde. Die Proben der wässrigen Phase wurden mithilfe eines ICP-MS untersucht.

65: 56.4 mg HgCl_2 ($M = 271.52 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, $207 \mu\text{mol}$, 1.00 eq) wurden in 100.3 g Wasser aufgelöst und dreimal mit einer toluolischen Lösung von $[\text{EHMIM}][\text{S}_2\text{CN}^i\text{Oct}_2]$ **15** ($M = 511.92 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) extrahiert. Die Extraktion wurde insgesamt dreimal durchgeführt:

- 1.Extraktion: 110 mg ($215 \mu\text{mol}$, 1.04 eq) in 41.1 g Toluol,
 - 2.Extraktion: 209 mg ($408 \mu\text{mol}$, 1.97 eq) in 40.03 g Toluol,
 - 3.Extraktion: 211 mg ($412 \mu\text{mol}$, 1.99 eq) in 44.56 g Toluol).
- Es wurden vor der ersten und nach jeder Extraktion eine Probe der wässrigen Phase entnommen. Die toluolischen Lösungen wurden mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. Aus 25 ml der wässrigen Phase konnten nach allen Extraktionsschritten noch 6 mg eines farblosen Feststoffs gewonnen werden, der mit ESI-Massenspektrometrie untersucht wurde. Die Proben der wässrigen Phase wurden mithilfe eines ICP-MS untersucht.

Analytik (64):**ESI(+)-HRMS Tol-Phase (MeOH):**

m/z gef. (ber.): 585.3228 (585.3226, $C_{24}H_{44}N_4Au = [(EHM-NHC)_2Au]^+$),
 829.3929 (829.3925, $C_{34}H_{68}AuN_2S_4 = [Au(S_2CN^iOct)_2]^+$),
 1098.5026 (1098.5024, $C_{41}H_{78}Au_2N_5S_2 = [(EHM-NHC)_2Au] + [Au(S_2CN^iOct)_2]^+$).

ESI(+)-HRMS H₂O-Phase (MeOH):

m/z gef. (ber.): 195.1854 (195.1856, $C_{12}H_{23}N_2 = [EHMIM]^+$).

ESI(-)-HRMS H₂O-Phase (MeOH):

m/z gef. (ber.): 265.1249 (265.1244, $C_{12}H_{23}N_2Cl_2 = [EHMIM]^+ + 2 Cl^-$).
 316.2153 (316.2138, $C_{17}H_{34}NS_2 = [S_2CN^iOct_2]^-$).
 495.2793 (495.2783, $C_{24}H_{46}N_4Cl_3 = 2 [EHMIM]^+ \cdot 3 Cl^-$).

ICP-MS: Anfangskonzentration: 238 ppm,

nach 1. Extraktion: <3 ppm,

nach 2. und 3. Extraktion: <2 ppm.

Anmerkung: Die Werte der gemessenen Gold-Konzentrationen sind mit den Werten des Blindwertes vergleichbar. Aufgrunddessen können keine exakten Werte für die Goldkonzentration nach den Extraktionen angegeben werden.

Analytik (65):**ESI(-)-HRMS Tol-Phase (MeOH):**

m/z gef. (ber.): 316.2153 (316.2138, $C_{17}H_{34}NS_2 = [S_2CN^iOct_2]^-$),
 869.3686 (869.3654, $C_{34}H_{68}HgN_2S_4Cl_1 = [Hg(S_2CN^iOct_2)_2] + Cl^-$).

ESI(+)-HRMS H₂O-Phase (MeOH):

m/z gef. (ber.): 195.1854 (195.1856, $C_{12}H_{23}N_2 = [EHMIM]^+$).

ESI(-)-HRMS H₂O-Phase (MeOH):

m/z gef. (ber.): 316.2154 (316.2138, $C_{17}H_{34}NS_2 = [S_2CN^iOct_2]^-$).

ICP-MS: Anfangskonzentration: 417 ppm,

nach 1. Extraktion: 146 ppm,

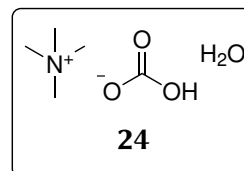
nach 2. Extraktion: 5 ppm,

nach 3. Extraktion: 1 ppm.

3.3. Reaktionen von Tetramethylammoniumsalzen mit verschiedenen Gasen

3.3.1. Tetramethylammoniumhydrogencarbonat (24)

6.77 g $[\text{NMe}_4][\text{OH}] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ ($M = 181.23 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 37.36 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 ml Wasser gelöst und 24.00 g CO_2 ($M = 44.01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 545.33 mmol, 14.59 eq) bei RT eingeleitet. Es wurde eine leicht exotherme Reaktion beobachtet. Nach beendeter Reaktion wurde das farblose Reaktionsgemisch im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 5.70 g eines farblosen, hygroskopischen Pulvers ($M = 153.18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 37.21 mmol, 100%) erhalten.



Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ /ppm = 3.11 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_4$).

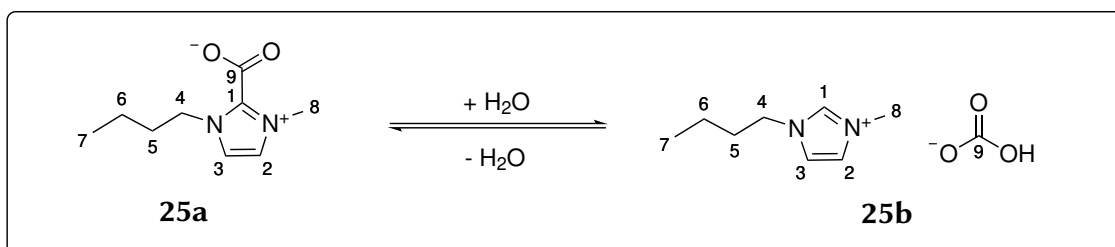
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ /ppm = 54.34 (t, $^1J_{\text{CN}} = 3.9 \text{ Hz}$, $\text{N}(\text{CH}_3)_4$), 158.8 (s, HCO_3).

Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 39.82 (39.21), H: 10.25 (9.87), N: 9.37 (9.14).

XRD: $[\text{NMe}_4][\text{HCO}_3]$ aus $\text{MeOH}/\text{Et}_2\text{O}$ (vgl. Kristall 5).

3.3.2. Versuchte Reindarstellung von $\text{BMIM}[\text{HCO}_3]$ durch Hydrolyse von BMIM-CO_2 (25)



3.27 g BMIM-CO_2 ($M = 182.23 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 17.9 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 ml H_2O gelöst und für 10 min bei RT gerührt. Die Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Feinvakuum entfernt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten. **Analytik:**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ /ppm = 0.78-0.95 (m, H_7 , 3H), 1.16-1.31 (m, H_6 , 2H), 1.77 (quint, $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, H_5 , 3H), 3.86 (s, H_8 , 3H), 4.18 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, H_4 , 2H), 7.73 (s, H_3 , 1H), 7.80 (s, H_2 , 1H), 9.49 (s, H_1 , 1H).

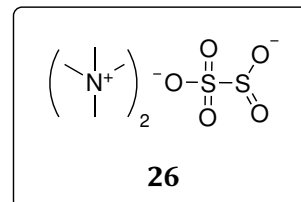
Anmerkung: Da es sich hier um keinen Reinstoff handelte, sondern um ein Gemisch aus *n*-Butylmethylimidazoliumhydrogencarbonat **25b** und *n*-Butylmethylimidazoliumcarboxylat **25a** wurde die Zuordnung aus dem Vergleich mit dem Edukt reinen getroffen. Die Signale der CH_2CH_3 der *n*-Butyl-gruppen können nicht voneinander unterschieden werden. Aufgrund der ähnlichen chem. Verschiebung werden diese Signale als Multipllett und nicht wie erwartet als Triplet bzw. Sextett detektiert. Das Proton der HCO_3 -Gruppe konnte nicht detektiert werden.

^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ /ppm = 13.0 (s, C_7), 18.7 (s, C_6), 31.3 (s, C_5), 35.6 (s, C_8), 48.4 (s, C_4), 122.2 (s, C_2), 123.5 (s, C_3), 137.1 (s, C_1), 158.6 (s, C_9).

ESI(+)-HRMS (MeCN): m/z gef. (ber.): 139.1230 (139.1230, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2 = [\text{BMIM}]^+$).

3.3.3. Bis(tetramethylammonium)disulfit (26)

15.86 g $[\text{Me}_4\text{N}][\text{OH}] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ($M = 181.23 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 87.5 mmol, 1.00 eq) wurden in 110 ml Wasser gelöst und SO_2 für 2 h in die Reaktionslösung geleitet. Es wurde eine leicht exotherme Reaktion beobachtet. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 12.24 g eines farblosen, hygroskopischen Pulvers ($M = 292.41 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 41.84 mmol, 95%) erhalten.



Analytik:

^1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ /ppm = 3.10 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_4$).

^1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6 + H_2O): δ /ppm = 3.09 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_4$, 12H), 9.90 (s(br), HSO_3 , 1H).

^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ /ppm = 54.34 (t, $^1J_{\text{CN}} = 3.9 \text{ Hz}$, $\text{N}(\text{CH}_3)_4$).

ESI(+)-HRMS (MeOH): m/z gef. (ber.): 74.0964 (74.0964, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N} = \text{NMe}_4^+$)

243.1737 (243.1737, $\text{C}_9\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_1 = 2 \text{NMe}_4^+ + [\text{SO}_3\text{Me}]^-$)

ESI(-)-HRMS (MeOH): m/z gef. (ber.): 94.9808 (94.9808, $\text{CH}_3\text{SO}_3 = [\text{SO}_3\text{Me}]^-$)

264.0585 (264.0581, $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_1\text{O}_6\text{S}_2 = \text{NMe}_4^+ + 2 [\text{SO}_3\text{Me}]^-$). **Elementaranalytik:** gef. (ber. für $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{NO}_4$)

C: 33.54 (32.86), H: 8.59 (8.27), S: 20.49 (21.93).

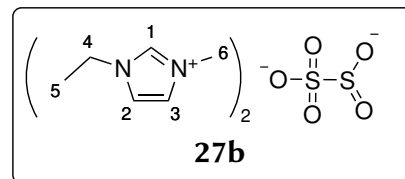
IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3023 \text{ m}$, 1496 s, 1424 w, 1160 vs, 1098 s, 1048 m, 962 vs, 935 s, 647 s, 607 w, 547 m, 501 s, 459 m, 425 vs.

TGA: (T_s : 25 °C, T_E : 1000 °C, 10 $\frac{\text{K}}{\text{min}}$): 2 Stufe, 3%-Abbau: 187 °C, 1. Stufe: T_{MA1} : 183 °C, Massenabbau: 3%, 2. Stufe: T_{MA2} : 258 °C, Massenabbau: 97%, Gesamtmassenabbau: 100%.

SDTA: $T_{\text{D(Onset)1}}$: 176 °C, $T_{\text{D(Max)1}}$: 184 °C, $T_{\text{D(Onset)2}}$: 263 °C, $T_{\text{D(Max)2}}$: 277 °C

3.3.4. Bis(1-Ethyl-3-Methylimidazolium)disulfit (27)

Ein Überschuss von SO₂ wurden durch 5.62 g einer 30%-methanolischen Lösung von EMIM[MeCO₃] (m = 1.69 g, M = 186.10 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 9.1 mmol, 1.00 eq) geleitet. Es wurde eine leicht exotherme Reaktion neben einer Gasentwicklung beobachtet. Nach ca. zehn Minuten war die Gasentwicklung beendet. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und der farblose Feststoff bei 70°C im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 1.65 g eines farblosen, hygroskopischen Feststoffs erhalten.



Anmerkung: Die Methylgruppe des Methylsulfits zeigt im ¹H-NMR-Spektrum ein Signal bei 3.18 ppm mit einem Integral von 0.5. Dies spricht für einen 17%igen Restanteil der Methylsulfit-Spezies am Produktgemisch. Die Kondensation ist wahrscheinlich auf eine Kontamination des Reaktionsgemischs mit Wasser zurückzuführen.

Analytik:

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN): δ/ppm = 1.44 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, H₅, 1H), 3.18 (s, H₇, 0.5 H, **27a**), 3.90 (s, H₆, 3H) 4.27 (q, ³J_{HH} = 7.3 Hz, H₄, 1H), 7.35 (s, H₃, 1H), 7.40 (s, H₂, 1H), 9.63 (s, H₁, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₃CN): δ/ppm = 15.8 (s, C₆), 36.6 (s, C₅), 45.5 (s, C₄), 122.4 (s, C₂), 124.2 (s, C₃), 139.1 (s, C₁).

*Anmerkung: Die Methylgruppe von des O-Methylsulfinats **27a** konnte nicht im ¹³C-NMR detektiert werden.*

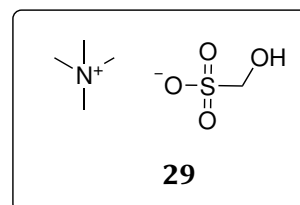
Elementaranalytik: gef. (berechnet für EMIM₂[S₂O₅])

C: 39.56 (39.33), H: 6.24 (6.05), N: 15.50 (15.29), S: 17.48 (17.50).

Schmelz-/Zersetzungstemperatur: (T_s: 25 °C, T_E: 200 °C, 5 $\frac{\text{K}}{\text{min}}$): T_{M(Opt.)} = 58 °C, T_{D(Opt.)} = 170 °C.

3.3.5. Tetramethylammonium(hydroxymethan)sulfonat (29)

504 mg (Me₄N)₂[S₂O₅] (M = 292.41 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 1.7 mmol, 1.00 eq) wurden in 20 ml Wasser gelöst und 1 ml einer 30%-igen Formaldehyd-Lösung (M = 30.03 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 9.01 mmol, 5.30 eq) zugegeben. Nach 12 h Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch am Feinvakuum getrocknet. Es wurden 617 mg eines farblosen, hygroskopischen Pulvers (M = 185.24 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 3.33 mmol, 98%) erhalten.



Analytik:

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ/ppm = 3.10 (s, N(CH₃)₄, 12H), 3.82 (s, SCH₂, 2H), 5.58 (s, OH, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ/ppm = 54.9 (t, ¹J_{CN} = 3.7 Hz, N(CH₃)₄), 75.2 (s, SCH₂).

ESI(+)-HRMS (MeOH): m/z gef. (ber.): 74.0964 (74.0964, C₄H₁₂N = NMe₄⁺)

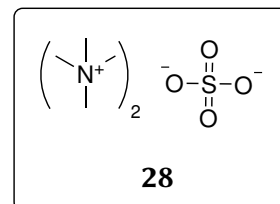
ESI(-)-HRMS (MeOH): m/z gef. (ber.): 110.9758 (110.9758, CH₃SO₄ = [SO₃CH₂OH]⁻)

Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 33.08 (32.42), H: 8.21 (8.16), N: 7.41 (7.56), S: 15.09 (17.31).

3.3.6. Bis(tetramethylammonium)sulfat (28)

1.10 g $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{S}_2\text{O}_5]$ ($M = 292.41 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 3.76 mmol) wurden in 20 ml Wasser gelöst und für ca. 3 h NO_2 in die Reaktionslösung geleitet. Es wurde eine Gasentwicklung während der Reaktion und nach beendeter Einleitung ein pH-Wert < 1 (Nachweis mit pH-Papier) beobachtet. Die Verbindung wurde nicht isoliert. Es wurden lediglich qualitative Nachweise aus der Reaktionslösung durchgeführt.



Analytik: Nachweis auf

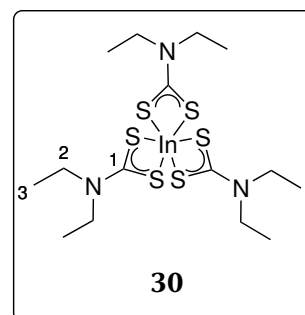
SO_4^{2-} : ca. 0.5 ml der Reaktionslösung wurde mit einer HCl-sauren BaCl_2 -Lösung versetzt. Der erhaltene Niederschlag wurde separiert und mehrmals mit Wasser gewaschen um restliche Ionen abzutrennen. Der Niederschlag ist nicht in konz. HCl löslich, jedoch in einem Überschuss konz. H_2SO_4 .

NO_2^- , NO_3^- : positive Ringprobe. LUNGEs Reagenz reagiert bereits leicht mit der reinen Reaktionslösung, wird aber intensiviert nach der Zugabe von Zn. Eine schwach konzentrierte KMnO_4 -Lösung entfärbte sich. Tropfenweise Zugabe zu einer Iodid/Trioiodid-Lösung entfärbte sich (Oxidation zu I_2).^[329]

3.4. Darstellung von Indium- und Galliumdithiocarbamat-Komplexen

3.4.1. Indiumdiethyldithiocarbamat (30)

662 mg $\text{DMPyr}[\text{S}_2\text{CNEt}_2]$ ($M = 248.45 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 2.66 mmol, 3.00 eq) wurden in 20 ml THF vorgelegt und mit einer Lösung von 196 mg InCl_3 ($M = 221.17 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 0.88 mmol, 1.00 eq) in 20 ml THF versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei RT gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde abzentrifugiert und die überstehende Lösung separiert. Der farblose Feststoff wurde zweimal mit jeweils 20 ml THF extrahiert. Das Lösungsmittel des Extrakts wurde im Feinvakuum entfernt. Es wurden 470 mg eines farblosen Feststoffs ($M = 559.60 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 0.84 mmol, 95%) erhalten.



Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ /ppm = 1.32 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, H_3 , 12H), 3.83 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, H_2 , 8H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ /ppm = 12.2 (s, C_3), 50.8 (s, C_2), 201.5 (s, C_1).

APCI(+)-HRMS (THF): m/z gef. (ber.):

410.9553 (410.9543, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{InN}_2\text{S}_4 = [\text{In}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]^+$)

969.9347 (969.9355, $\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{In}_2\text{N}_5\text{S}_{10} = [\text{In}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3] + [\text{In}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]^+$).

FD(+)-HRMS (THF): m/z gef. (ber.):

558.9786 (558.9802, $C_{15}H_{30}InN_3S_6 = [In(S_2CNEt)_3]$).

Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 32.31 (32.20), H: 5.44 (5.40), N: 7.40 (7.51), S: 35.61 (34.37), So.

IR: $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 2972 m, 2925 m, 2866 w, 1496 vs, 1454 m, 1427 vs, 1376 m, 1347 m, 1295 m, 1267 vs, 1203 vs, 1145 s, 1094 m, 1070 s, 987 s, 912 s, 842 s, 784 s, 565 s, 497 m.

TGA: (T_s : 25 °C, T_E : 700 °C, 10 $\frac{K}{min}$):

1 Stufe, 3%-Abbau: 309 °C, T_{MA} : 354 °C, Gesamtmassenabbau: 72%.

SDTA: $T_{M(Onset)}$: 254 °C, $T_{M(Max)}$: 258 °C, $T_{D(Onset)}$: 333 °C, $T_{D(Max)}$: 355 °C.

TGA-MS: gef. Massen (30 - 130 u)

m/z : 32, 38, 41, 42, 43, 44, 56, 57, 58, 59, 60, 71, 72, 73, 76, 78, 87, 88, 116, 117.

RPD (TGA-Rückstand): $2 \vartheta_{Obs.}/^\circ (2 \vartheta_{Lit.}^{[238]}/^\circ) = 10.72 (10.96), 14.23 (14.24), 27.39 (27.46), 33.19 (33.28), 43.60 (43.66), 47.70 (47.76), 66.58 (66.70), 88.95 (89.08)$ (vgl. In_2S_3 PCD-1401256^[238]).

3.4.2. Indium-*n*-butyldithiocarbamat (31)

657 mg DMPyr[S_2CNH^nBu] ($M = 248.45 \frac{g}{mol}$, 2.64 mmol, 3.00 eq) wurden in 10 ml THF suspendiert und eine Lösung von 195 mg $InCl_3$ ($M = 221.17 \frac{g}{mol}$, 0.88 mmol, 1.00 eq) in 20 ml THF zugetropft. Nach 16 h Reaktionszeit wurde das farblose Reaktionsgemisch zentrifugiert und das Lösungsmittel der abdekantierten Lösung im Feinvakuum entfernt. Es wurden 467 mg eines farblosen Feststoffs ($M = 559.60 \frac{g}{mol}$, 0.83 mmol, 94%) erhalten. Das Produkt konnte durch Umkristallisation aus Et_2O :Pentan (1:10) aufgereinigt werden. Es wurden 352 mg eines farblosen Feststoffs ($M = 559.60 \frac{g}{mol}$, 0.83 mmol, 71%) erhalten.

Analytik:

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ /ppm = 0.93 (t, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, H_5 , 9H), 1.39 (sext, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, H_4 , 6H), 1.62 (quint, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, H_3 , 6H), 3.46 (dt, $^3J_{HH} = 5.9$, $^3J_{HH} = 7.2$, H_2 , 6H), 7.43 (s(br), NH, 3H).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ /ppm = 13.8 (s, C_5), 20.2 (s, C_4), 30.5 (s, C_3), 51.1 (s, C_2), 205.7 (s, C_1).

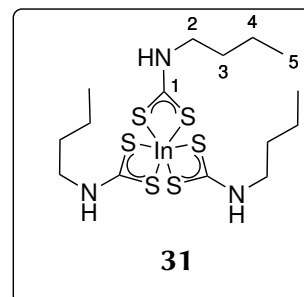
ESI(+)-HRMS (MeOH): m/z gef. (ber.):

581.9705 (581.9695, $C_{15}H_{30}InN_3S_6Na_1 = [In(S_2CNH^nBu)_3] + Na^+$).

Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 32.61 (32.20), H: 5.47 (5.40), N: 7.47 (7.51), S: 35.17 (34.37), So.

IR: $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3245 m, 2956 m, 2927 m, 2867 m, 1510 vs, 1461 m, 1392 m, 1361 m, 1336 m, 1302 m, 1261 m, 1229 m, 1151 w, 1138 w, 1111 m, 1073 m, 1031 m, 999 m, 926 s, 797 w, 655 m, 609 m, 549 m, 496 m.



TGA: (T_s : 25 °C, T_E : 600 °C, 10 $\frac{K}{min}$): 2 Stufen, 3%-Abbau: 139 °C, 1. Stufe: T_{MA1} : 152 °C, Massenabbau: 25%, 2. Stufe: T_{MA2} : 240 °C, Massenabbau: 47%, Gesamtmassenabbau: 72%.

TGA-MS: gef. Massen (30 - 130 u)

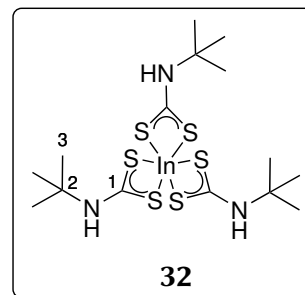
m/z: 32, 36, 38, 40, 41, 43, 44, 55, 56, 57, 71, 72, 73, 76, 78, 115.

XRD: $[In(S_2CNH^tBu)_3]$ aus THF/ n Pentan (vgl. Kristall 6).

RPD (TGA-Rückstand): $2 \vartheta_{Obs.} / ^\circ (2 \vartheta_{Lit.}^{[238,239]} / ^\circ) = 14.19$ (14.24, In_2S_3), 23.38 (23.36, In_2S_3), 27.45 (27.46, In_2S_3), 30.52 (30.58, In_2O_3), 33.28 (33.28, In_2S_3), 35.32 (35.46, In_2O_3), 43.66 (43.66, In_2S_3), 47.79 (47.76, In_2S_3), 50.95 (51.00, In_2S_3), 60.64 (60.64, In_2O_3), 66.73 (66.74, In_2S_3) (vgl. In_2S_3 (PCD-1401256^[239]) und In_2O_3 (PCD-457130^[238])).

3.4.3. Indium-*tert*-butyldithiocarbamat (32)

505 mg DMPyr[S₂CNH^{*t*}Bu] ($M = 248.45 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 2.03 mmol, 3.00 eq) wurden in 20 ml THF suspendiert und eine Lösung von 150 mg InCl₃ ($M = 221.17 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 0.68 mmol, 1.00 eq) in 10 ml THF zugetropft. Nach 16 h Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch zentrifugiert und das Lösungsmittel der überstehenden Lösung im Feinvakuum entfernt. Der erhaltene farblose Feststoff wurde mit ⁿPentan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 328 mg eines farblosen Feststoffs ($M = 559.60 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 0.59 mmol, 86%) erhalten.



Analytik:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 1.50 (s, H₃, 27H), 7.57 (s, NH, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 27.7 (s, C₃), 57.5 (s, C₂), 201.6 (s, C₁).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ /ppm = 1.42 (s, H₃, 27H), 10.08 (s, NH, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ /ppm = 27.2 (s, C₃), 56.8 (s, C₂), 201.0 (s, C₁).

FD(+)-HRMS (THF): m/z gef. (ber.): 558.9781 (558.9802, C₁₅H₃₀InN₃S₆ = [In(S₂CNH^{*t*}Bu)₃]).

Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 32.71 (32.20), H: 5.44 (5.40), N: 7.37 (7.51), S: 35.65 (34.37), So.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3246 s, 2964 m, 2928 w, 1507 vs, 1472 w, 1453 w, 1404 s, 1364 s, 1243 m, 1195 s, 1047 m, 975 vs, 928 m, 885 m, 807 w, 760 m, 694 m, 667 vs, 556 m, 507 s.

TGA: (T_s: 25 °C, T_E: 700 °C, 10 $\frac{\text{K}}{\text{min}}$): 1 Stufe, 3%-Abbau: 163 °C, T_{MA}: 181 °C, Gesamtmassenabbau: 71%.

SDTA: T_{D(Onset)}: 163 °C, T_{D(Max)}: 186 °C.

TGA-MS: gef. Massen (30 - 130 u)

m/z : 32, 34, 38, 41, 42, 43, 44, 55, 56, 57, 58, 59, 71, 72, 76, 78, 100, 115, 116.

XRD: In(S₂CNH^{*t*}Bu)₃ aus THF/ⁿPentan (vgl. Kristall 7).

RPD (TGA-Rückstand): $2 \vartheta_{\text{Obs.}} / ^\circ (2 \vartheta_{\text{Lit.}}^{[238,239]} / ^\circ) = 14.16$ (14.24, In₂S₃), 21.39 (21.50, In₂O₃), 23.35 (23.36, In₂S₃), 27.45 (27.46, In₂S₃), 30.52 (30.58, In₂O₃), 33.27 (33.28, In₂S₃), 35.38 (35.46, In₂O₃), 43.68 (43.66, In₂S₃), 47.8 (47.76, In₂S₃), 50.92 (51.00, In₂O₃), 60.54 (60.64, In₂O₃), 66.67 (66.74, In₂S₃) (vgl. In₂S₃ (PCD-1401256^[239]) und In₂O₃ (PCD-457130^[238])).

3.4.4. Galliumdiethyldithiocarbamat (33)

732 mg DMPyr[S₂CNEt₂] ($M = 248.45 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 2.95 mmol, 3.00 eq) wurden in 20 ml THF vorgelegt und mit einer Lösung von 173 mg GaCl₃ ($M = 176.07 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 0.98 mmol, 1.00 eq) in 10 ml THF versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 16 h gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde abzentrifugiert und die überstehende Lösung separiert. Der farblose Feststoff wurde zweimal mit jeweils 20 ml THF extrahiert. Von der abdekantierten Lösung wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Es wurden 477 mg eines farblosen Feststoffs ($M = 514.51 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 0.93 mmol, 94%) erhalten.

Analytik:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 1.30 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, H_3 , 12H), 3.79 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, H_2 , 8H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 12.3 (s, C_3), 49.7 (s, C_2), 201.5 (s, C_1).

FD(+)-HRMS (THF): m/z gef. (ber.): 364.9771 (364.9765, C₁₀H₂₀GaN₂S₄ = [Ga(S₂CNEt₂)₂]⁺).

Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 35.00 (35.02), H: 5.92 (5.88), N: 7.96 (8.17), S: 37.44 (37.39), So.

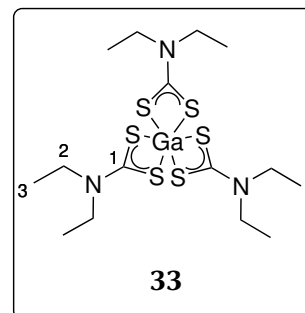
IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2972 m, 2925 w, 2865 w, 1497 vs, 1453 m, 1428 vs, 1376 m, 1347 m, 1296 w, 1267 s, 1205 s, 1146 m, 1094 w, 1069 s, 992 s, 914 s, 845 m, 784 m, 599 w, 570 s, 489 m, 432 w.

TGA: (T_s : 25 °C, T_E : 700 °C, 10 $\frac{\text{K}}{\text{min}}$):

1 Stufe, 3%-Abbau: 218 °C, T_{MA} : 317 °C, Gesamtmassenabbau: 74%.

SDTA: $T_{\text{M(Onset)}}$: 244 °C, $T_{\text{M(Max)}}$: 247 °C, $T_{\text{D(Onset)}}$: 299 °C, $T_{\text{D(Max)}}$: 316 °C.

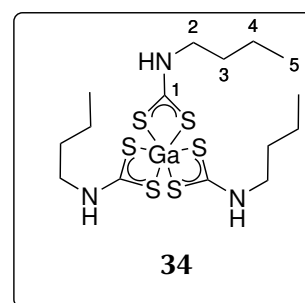
RPD (TGA-Rückstand): $2 \vartheta_{\text{Obs.}} / ^\circ (2 \vartheta_{\text{Lit.}}^{[240]} / ^\circ) = 27.77 (27.74), 31.83 (31.66), 49.84 (49.16), 58.54 (58.62)$ (breite Signale, vgl. Ga₂S₃ PCD-1600015^[240]).



3.4.5. Gallium-*n*-butyldithiocarbamat (34)

901 mg DMPyr[S₂CNH^{*n*}Bu] ($M = 248.45 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 3.62 mmol, 3.00 eq) wurden in 10 ml THF suspendiert und eine Lösung von 213 mg GaCl₃ ($M = 176.07 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 1.21 mmol, 1.00 eq) in 20 ml THF bei 0 °C zugetropft. Nach 16 h Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch zentrifugiert und das Lösungsmittel der abdekantierten Lösung im Feinvakuum entfernt. Es wurden 620 mg eines farblosen Feststoffs ($M = 514.51 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 1.21 mmol, 100%) erhalten. Das Produkt konnte durch Umkristallisation aus THF:Pentan (1:5) gereinigt werden. Es wurden 540 mg eines farblosen Feststoffs ($M = 514.51 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 1.05 mmol, 86%) erhalten.

Beim Versuch die Verbindung bei 150 °C zu sublimieren, kam es zur Zersetzung und Di-*n*-butylthioharnstoff wurde als Sublimat erhalten. Die Analytik von Di-*n*-butylthioharnstoff stimmt mit der Literatur überein.^[241]



Analytik:

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ /ppm = 0.94 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_5 , 9H), 1.39 (sext, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, H_4 , 6H), 1.63 (quint, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, H_3 , 6H), 3.45 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, H_2 , 9H), 7.26 (s(br), NH, 3H).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ /ppm = 13.6 (s, C_5), 20.0 (s, C_4), 30.4 (s, C_3), 50.1 (s, C_2), 204.9 (s, C_1).

ESI(+)-HRMS (THF): m/z gef. (ber.):

535.9910 (535.9912, $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{GaN}_3\text{S}_6\text{Na}_1 = [\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3] + \text{Na}^+$).

ESI(-)-HRMS (THF): m/z gef. (ber.):

511.9945 (511.9947, $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{GaN}_3\text{S}_6 = [\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNH}^n\text{Bu})_3] - \text{H}^+$).

164.8426 (164.8423, GaS_3^-).

132.8705 (132.8703, GaS_2^-).

Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 39.45 (35.02), H: 7.02 (5.88), N: 9.49 (8.17), S: 28.90 (37.39).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3199$ m, 2955 s, 2927 s, 2868 m, 2171 w, 2097 w, 1512 vs, 1461 m, 1389 w, 1336 m, 1300 m, 1260 w, 1226 w, 1153 w, 1113 w, 1048 w, 1000 w, 927 s, 821 w, 796 w, 734 m, 658 m, 612 m, 549 w, 497 w.

RPD (Zersetzungsprodukt): $2 \vartheta_{\text{Obs.}} / (2 \vartheta_{\text{Lit.}}^{[240]} / ^\circ) = 29.52$ (29.56), 49.83 (49.16), 58.72 (58.62) (breite Signale vgl. Ga_2S_3 PCD-1600015^[240]).

3.4.6. Gallium-tert-butyldithiocarbamat (35)

1.37 g $\text{DMPyr}[\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu}]$ ($M = 248.45 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 5.51 mmol, 3.00 eq) wurden in 10 ml THF suspendiert und eine Lösung von 324 mg GaCl_3 ($M = 176.07 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 1.84 mmol, 1.00 eq) in 10 ml THF bei 0 °C zugetropft. Nach 16 h Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch zentrifugiert und das Lösungsmittel der dekantierten Lösung im Feinvakuum entfernt. Der erhaltene farblose Feststoff wurde mit n-Pentan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Es wurden

817 mg eines farblosen Feststoffs ($M = 514.51 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 1.59 mmol, 86%) erhalten. Das Produkt konnte durch Umkristallisation des Produkts aus THF:Pentan (1:5) gereinigt werden. Es wurden 565 mg eines farblosen Feststoffs ($M = 514.51 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 1.10 mmol, 60%) erhalten.

Analytik:

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ /ppm = 1.49 (s, H_3 , 27H), 7.41 (s, NH, 3H).

^1H -NMR (300 MHz, THF- d_8): δ /ppm = 1.46 (s, H_3 , 27H), 8.91 (s, NH, 3H).

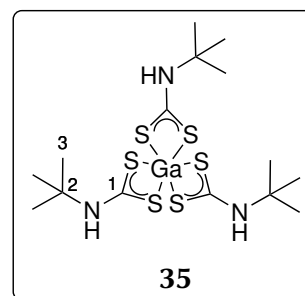
^{13}C -NMR (75 MHz, THF- d_8): δ /ppm = 28.0 (s, CH_3), 57.2 (s, C_2), 205.4 (s, C_1).

ESI(+)-HRMS (THF): m/z gef. (ber.):

535.9912 (535.9912, $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{GaN}_3\text{S}_6\text{Na} = [\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_3] + \text{Na}^+$).

376.9752 (376.9760, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{GaN}_2\text{S}_4 = [\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_2]^+ + \text{C}$).

364.9757 (364.9760, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{GaN}_2\text{S}_4 = [\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNH}^t\text{Bu})_2]^+$).



ESI(-)-HRMS (THF): m/z gef. (ber.):

132.8705 (132.8703, GaS_2^-).

Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 36.82 (35.02), H: 6.27 (5.88), N: 7.88 (8.17), S: 35.29 (37.39), So.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3280 m, 3253 s, 2965 m, 2927 w, 1508 vs, 1473 w, 1454 w, 1404 vs, 1365 s, 1339 m, 1261 w, 1245 m, 1196 s, 1095 w, 1048 m, 982 s, 929 m, 889 m, 800 m, 762 w, 662 s, 554 m, 508 m, 460 w, 435 w.

TGA: (T_s : 25 °C, T_E : 700 °C, 10 $\frac{\text{K}}{\text{min}}$): 2 Stufen, 3%-Abbau: 143 °C, 1. Stufe: T_{MA1} : 187 °C, Massenabbau: 66%, 2. Stufe: T_{MA2} : 255 °C, Massenabbau: 12%, Gesamtmassenabbau: 78%.

SDTA: $T_{D(\text{Onset})}$: 169 °C, $T_{D(\text{Max})}$: 188 °C.

3.4.7. Galliumpyrrolidindithiocarbamat (36)

571 mg $\text{DMPyr}[\text{S}_2\text{CPyr}]$ ($M = 246.43 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 2.32 mmol, 3.01 eq) wurden in 5 ml Toluol suspendiert und mit einer Lösung von 136 mg GaCl_3 ($M = 176.07 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 0.77 mmol, 1.00 eq) in 5 ml Toluol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 16 h gerührt. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert und die überstehende Lösung separiert. Von der überstehenden Lösung wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Es wurden 330 mg eines farblosen Feststoffs ($M = 508.46 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 0.65 mmol, 84%) erhalten.

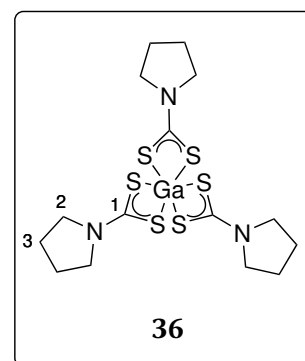
Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): δ/ppm = 2.00-2.14 (m, H_3 , 12H), 3.49-3.70 (m, H_2 , 12H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3CN): δ/ppm = 27.4 (s, C_3), 55.5 (s, C_2), 197.3 (s, C_1).

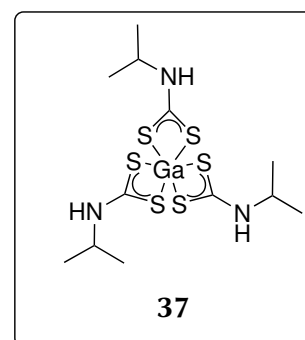
ESI(+)-HRMS (THF): m/z gef. (ber.): 360.9447 (360.9447, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{GaN}_2\text{S}_4 = [\text{Ga}(\text{S}_2\text{CPyr})]_2^+$).

XRD: $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CPyr})_3]$ aus THF/ n Pentan (vgl. Kristall 8).



3.4.8. Gallium-*iso*-propyldithiocarbamat (37)

714 mg $\text{DMPyr}[\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr}]$ ($M = 234.42 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 3.04 mmol, 3.00 eq) wurden in 10 ml THF suspendiert und eine Lösung von 179 mg GaCl_3 ($M = 176.07 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 1.01 mmol, 1.0 eq) in 10 ml THF bei 0 °C zugetropft. Nach 16 h Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch zentrifugiert und das Lösungsmittel der dekantierten Lösung im Feinvakuum entfernt. Der erhaltene farblose Feststoff wurde mit n Pentan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 196 mg eines farblosen Feststoffs ($M = 472.43 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 0.41 mmol, 41%) erhalten.



Analytik:

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ /ppm = 1.28 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 18H), 3.84-4.32 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 3H), 7.26 (s(br), NH^iPr , 3H).

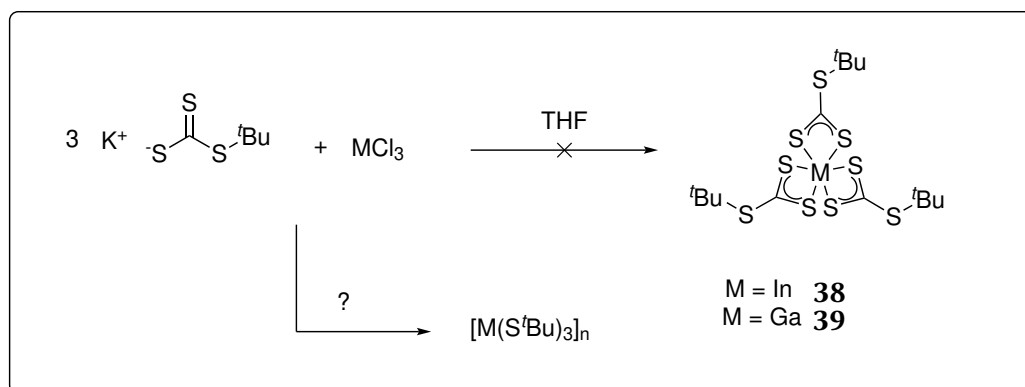
^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ /ppm = 21.9 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 52.9 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

ESI(+)-HRMS (THF): m/z gef. (ber.):

336.9447 (336.9447, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Ga}\text{N}_2\text{S}_4 = [\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_2]^+$).

809.8984 (809.8981, $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{Ga}_2\text{N}_5\text{S}_{10} = [\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_3] + [\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_2]^+$).

3.4.9. Versuchte Darstellung von Indium- und Gallium-*tert*-butyltrithiocarbonat-Komplexen

**M = In 38**

Eine Lösung von 147 mg InCl_3 ($M = 221.17 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 0.66 mmol, 1.00 eq) in 10 ml THF wurden tropfenweise zu einer Lösung von 407 mg $\text{KS}_2\text{CS}^t\text{Bu}$ ($M = 204.41 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 1.99 mmol, 3.00 eq) in 10 ml THF gegeben. Nach 16 h Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch zentrifugiert und das Lösungsmittel der überstehenden Lösung im Feinvakuum entfernt. Es wurden 294 mg eines farblosen, schwerlöslichen Feststoffs erhalten.

Anmerkung: Die erhaltene Analytik ist vergleichbar mit oligomeren, schwerlöslichem $\text{In}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_3$.^[246]

Analytik:

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ /ppm = 1.58 (s, 9H), 1.62 (s, 9H).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ /ppm = 35.2, 37.8.

Elementaranalytik: gef. (berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{InS}_3 = \text{In}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_3$)

C: 34.61 (37.70), H: 6.943 (7.12), N: 0.00 (0.00), S: 23.34 (25.16).

M = Ga39

Eine Lösung von 179 mg GaCl_3 ($M = 176.07 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 1.01 mmol, 1.00 eq) in 10 ml THF wurden tropfenweise zu einer Lösung von 407 mg $\text{NaS}_2\text{CS}^t\text{Bu}$ ($M = 188.30 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 3.05 mmol, 3.02 eq) in 10 ml THF gegeben. Nach 16 h Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch zentrifugiert und das Lösungsmittel der überstehenden Lösung im Feinvakuum entfernt. Es wurden 150 mg eines farblosen, schwerlöslichen Feststoffs erhalten.

Analytik:

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ /ppm = 1.60 (s, 9H), 1.62 (s, 27H).

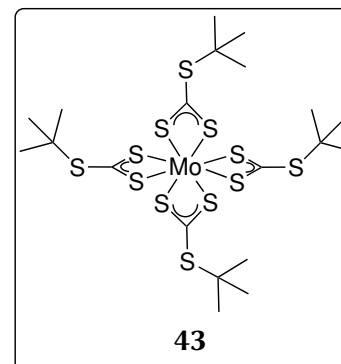
^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ /ppm = 35.9, 37.7.

3.5. Darstellung von Molybdän-Komplexen mit schwefelhaltigen Liganden

3.5.1. Molybdäntetrakis-*tert*-butyltrithiocarbonat (43)

Die Synthese wurde nach einer modifizierten Vorschrift von SMITH *et al.*^[100] durchgeführt.

6.00 g (PyH)₂[MoOCl₅] (M = 449.43 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 13.35 mmol, 1.00 eq) wurden in 40 ml entgastem Wasser gelöst, und mit 4 ml konz. HCl versetzt. Diese Lösung wurde tropfenweise zu einer Lösung von 20.00 g NaS₂CS^{*t*}Bu (M = 188.30 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 106.21 mmol, 7.9 eq) in 150 ml entgastem Wasser gegeben. Es fiel ein dunkelblauer Niederschlag aus. Nach vollendeter Zugabe wurde die wässrige Lösung mit DCM extrahiert. Das Lösungsmittel der org. Phase



wurde im Feinvakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt. Begonnen wurde mit einem Lösungsmittelgemisch von DCM:^{*n*}Pentan (1:5) bis eine erste gelbe Bande abgetrennt wurde. Anschließend wurde der DCM Anteil schrittweise bis zu DCM:^{*n*}Pentan (2:1) erhöht. Die Fraktionen mit blauer Farbe wurden vereinigt und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Es wurden 7.05 g (M = 757.19 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 9.31 mmol, 70%) eines dunkelblauen, kristallinen Feststoffs erhalten.

Analytik:

R_f (DCM:^{*n*}Pentan = 1:5): 0.3

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 1.64 (s, H₁).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 31.1 (s, C₁).

Anmerkung: Die Signale der quartären Kohlenstoffatome konnten nicht detektiert werden.

ESI(+)-HRMS (MeOH): m/z gef. (ber.): 624.8377 (624.8357, C₁₅H₂₇MoS₁₀, [MoS(S₂CSBu)₃]⁺).

Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 32.18 (31.73), H: 4.95 (4.79), N: 0.00 (0.00), S: 52.68 (50.81), So.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2981 w, 2958 m, 2916 w, 2888 w, 2856 w, 1650 w, 1468 m, 1448 s, 1391 m, 1361 s, 1214 w, 1142 m, 1060 w, 1023 w, 978 vs, 951 vs, 815 m, 575 m, 526 m, 464 w, 437 w.

TGA: (T_s: 25 °C, T_E: 700 °C, 10 $\frac{\text{K}}{\text{min}}$):

1 Stufe, 3%-Abbau: 162 °C, T_{MA}: 176 °C, Gesamtmassenabbau: 78%

SDTA: T_{D(Onset)}: 157 °C, T_{D(Max)}: 187 °C.

TGA-MS: maximaler Ionenstrom: 178 °C; gef. Massen (50 - 300) m/z: 55, 56, 57, 76, 78, 90.

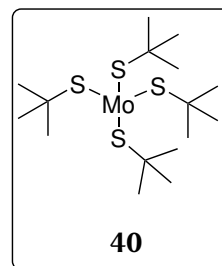
XRD: [Mo(S₂CS^{*t*}Bu)₄] aus CHCl₃ (vgl. Kristall 9).

RPD (TGA-Rückstand): $2 \vartheta_{\text{Obs.}} / ^\circ (2 \vartheta_{\text{Lit.}}^{[258]} / ^\circ) = 12.76 (12.70), 23.34 (23.56), 25.68 (25.54), 27.31 (27.50), 33.15 (33.46), 33.75 (34.10), 38.56 (38.72), 38.95 (38.82), 45.78 (46.24), 49.26 (49.78), 55.18 (55.78), 56.37 (56.78), 58.77 (58.62), 64.48 (64.80)$ (vgl. MoO₃ PCD-1720155^[258]).

3.5.2. Molybdän-tetrakis-*tert*-butylthiolat (40)

Die Synthese wurde nach einer modifizierten Vorschrift von OTSUKA et al.^[247] durchgeführt.

2.03 g $t\text{BuSH}$ ($M = 90.18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 22.51 mmol, 4.00 eq) wurden in 10 ml $n\text{Hexan}$ bei 0°C mit 8.20 ml 2.75 M einer $n\text{BuLi}$ Lösung (22.55 mmol, 3.99 eq) in Hexan versetzt. Die Lösung wurde tropfenweise unter kräftigem Rühren zur Suspension von 1.80 g $[\text{MoCl}_4(\text{MeCN})_2]$ ($M = 319.87 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 5.62 mmol, 1.00 eq) in eine Mischung aus 10 ml $n\text{Hexan}$ und 10 ml THF bei 0°C getropft. Die Reaktionslösung verfärbte sich umgehend dunkelrot. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und der erhaltene Feststoff wurde bei 0°C mit $n\text{Hexan}$ extrahiert und getrocknet. Es wurden 1.71 g eines dunkelroten Pulvers ($M = 452.66 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 3.78 mmol, 67%) gewonnen.



Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 1.50$ (s, H_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 34.5$ (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 47.7 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

FD(+)-HRMS (Toluol): m/z gef. (ber.): 454.0714 (454.0754, $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{MoS}_4 = \text{Mo}(\text{S}^t\text{Bu})_4$).

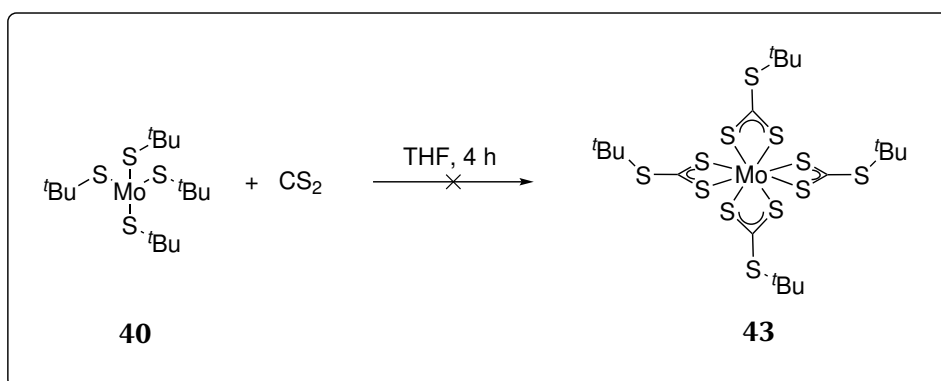
IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2955$ s, 2918 m, 2889 m, 2855 m, 1455 s, 1389 w, 1358 s, 1261 w, 1212 m, 1152 vs, 1023 w, 929 w, 803 w, 558 m, 469 s, 439 s.

TGA: (T_s : 25°C , T_E : 700°C , $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$):

1 Stufe, 3%-Abbau: 118°C , T_{MA} : 129°C , Gesamtmassenabbau: 64%.

SDTA: $T_{D(\text{Onset})}$: 112°C , $T_{D(\text{Max})}$: 142°C .

3.5.3. Reaktion von Molybdäntetrakis-*tert*-butylthiolat (40) mit CS_2



105 mg $[\text{Mo}(\text{S}^t\text{Bu})_4]$ ($M = 452.66 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 0.23 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 ml THF gelöst und 75 mg CS_2 ($M = 76.13 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 0.98 mmol, 4.28 eq) bei 0°C zugegeben. Es war keine Reaktion erkennbar. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt. Nach einer Reaktionszeit von 3 h wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Es wurden 40 mg eines unlöslichen, nicht charakterisierten Feststoffs erhalten.

3.5.4. Di- μ -oxo-bis(oxomolybdän-di-*n*-butyldithiocarbamat) (44)

Die Synthese wurde nach einer modifizierten Vorschrift von NEWTON *et al.*^[261] durchgeführt.

15.00 g MoCl_5 ($M = 273.21 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 54.90 mmol, 2.00 eq) wurden in 80 ml entgastem Wasser gelöst und mit 12.70 g $\text{NaS}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2$ ($M = 227.36 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 55.85 mmol, 2.03 eq) gelöst in 90 ml MeOH versetzt, wodurch sich ein dunkler Feststoff bildete. Die Reaktionsmischung wurde für 4 h refluxiert. Der grüne Feststoff wurde abfiltriert und mit H_2O , $\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}$ (1:2) und Et_2O gewaschen. Es wurden 11.72 g eines grünen, pulverförmigen Feststoffs ($M = 664.66 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 17.63 mmol, 64%) erhalten.

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.98$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_5 , 12H), 1.42 (sext, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, H_4 , 8H), 1.71-1.81 (m, H_3 , 8H), 3.85-3.91 (m, H_2 , 8H).

Elementaranalytik: gef. (ber.) /%

C: 31.36 (32.53), H:5.256 (5.46), N:4.06 (4.21), S: 18.61 (19.29).

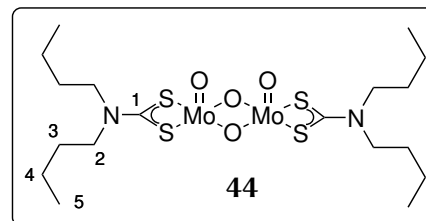
APCI(+)-HRMS (MeCN): m/z gef. (ber.):

688.9564 (688.9558, $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4\text{Na}_1 = [\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2] + \text{Na}^+$)

666.9745 (666.9738, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4 = [\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2] + \text{H}^+$),

538.0531 (538.0527, $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{MoN}_2\text{S}_5 = [\text{MoS}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})]^+$).

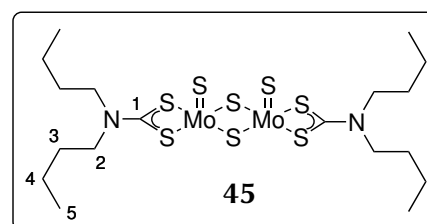
IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2961$ m, 2930 m, 2869 m, 1531 vs, 1465 m, 1454 m, 1436 m, 1368 m, 1294 m, 1264 m, 1246 w, 1229 m, 1183 m, 1155 m, 1115 m, 1091 vs, 971 vs, 956 s, 795 m, 731 s, 710 m, 629 w, 518 w, 471 m.



3.5.5. Di- μ -sulfido-bis(thiomolybdän-di-*n*-butyldithiocarbamat)(45)

Die Synthese wurde nach einer modifizierten Vorschrift von MALIK *et al.*^[249] durchgeführt.

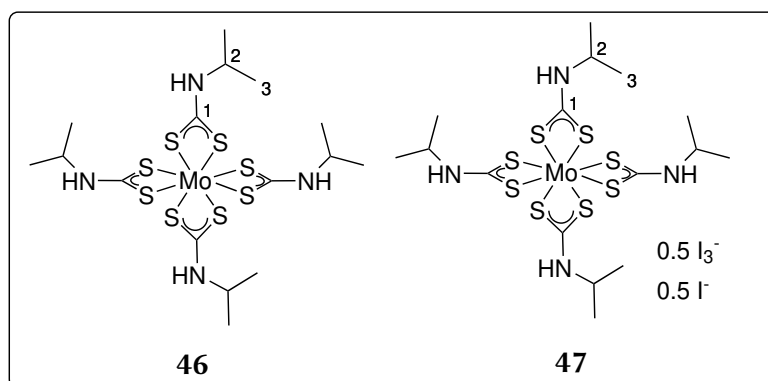
10.80 g $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **44** ($M = 664.66 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 16.25 mmol, 1.00 eq) und 3.86 g P_4S_{10} ($M = 444.50 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 8.68 mmol, 0.54 eq) wurden für 3 h in 200 ml Toluol unter Rückfluss erhitzt. Die



Reaktionsmischung unterläuft eine Farbänderung von grün nach orangefarben. Das Toluol wurde im Feinvakuum entfernt und das Rohprodukt mit DCM aus Wasser extrahiert. Die org. Phase wurde eingengt und säulenchromatographisch mit einem Lösungsmittelgemisch $\text{DCM}:\text{}^n\text{Pentan}$ (1:1) gereinigt. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt. Es wurden 2.88 g eines orangefarbenen, pulverförmigen Feststoffs ($M = 728.90 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 3.95 mmol, 24%) erhalten.

Analytik:**R_f** (DCM:ⁿPentan = 1:1): 0.7**¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ /ppm = 1.00 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_5 , 12H), 1.45 (sext, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, H_4 , 8H), 1.74-1.87 (m, H_3 , 8H), 3.83-4.03 (m, H_2 , 8H).**¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ /ppm = 13.8 (s, C_5), 20.2 (s, C_4), 29.8 (s, C_3), 51.7 (s, C_2), 207.6 (s, C_1).**APCI(+)-HRMS (MeCN):** m/z gef. (ber.):730.8837 (730.8817, $C_{18}H_{37}Mo_2N_2S_8 = [Mo_2S_4(S_2CN^iBu)_2] + H^+$).**Elementaranalytik:** gef. (ber.) /%

C: 29.80 (29.66), H: 4.99 (4.98), N: 3.78 (3.84), S: 36.67 (35.19), So.

IR: $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 2951 m, 2925 m, 2865 m, 1520 vs, 1451 s, 1434 s, 1369 s, 1298 s, 1260 w, 1245 s, 1226 w, 1180 w, 1147 m, 1110 m, 1089 w, 954 w, 930 w, 909 w, 882 w, 794 w, 748 w, 731 m, 623 w, 577 w, 542 vs, 533 vs, 467 m.**TGA:** (T_s : 25 °C, T_E : 700 °C, 10 $\frac{K}{min}$): 2 Stufen, 3%-Abbau: 254 °C, 1. Stufe: T_{MA} : 332 °C, Massenabbau: 47%, 2. Stufe: T_{MA} : 591 °C, Massenabbau: 7%, Gesamtmassenabbau: 54%.**SDTA:** $T_{D(Onset)}$: 247 °C, $T_{D(Max)}$: 335 °C.*Anmerkung: Die T_D -Werte der 2. Stufe konnten aufgrund einer zu geringen Intensität des Signals nicht ermittelt werden.***3.5.6. Darstellung von Molybdäntetrakis-*iso*-propyldithiocarbamat (46) und Molybdäntetrakis(*iso*-propyldithiocarbamat)iodid/triiodid (47)**

1.00 g $Na[S_2CNH^iPr]$ ($M = 157.23 \frac{g}{mol}$, 6.36 mmol, 4.00 eq) und 0.42 g $[Mo(CO)_6]$ ($M = 264.00 \frac{g}{mol}$, 1.59 mmol, 1.00 eq) wurden in 100 ml Toluol gelöst und mit 0.81 g Iod ($M = 253.81 \frac{g}{mol}$, 3.19 mmol, 2.00 eq) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 d bei 60 °C gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Feinvakuum entfernt. Der erhaltene rotbraune Feststoff wurde mit DCM extrahiert und filtriert. Das Filtrat wurde im Feinvakuum eingedampft. Es wurden 675 mg eines dunkelroten Feststoffs erhalten.

Analytik:

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ /ppm = 1.28 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.6 Hz, H_3 , 24H), 4.61 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.5 Hz, H_2 , 4H), 7.80 (s(br), NH, 4H).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ /ppm = 21.5 (s, (C_3), 49.2 (s, C_2), 184.5 (s, C_1).

ESI(+)-HRMS (MeOH): m/z gef. (ber.): 633.9448 (633.9433, $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{MoN}_4\text{S}_8 = [\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4]^+$).

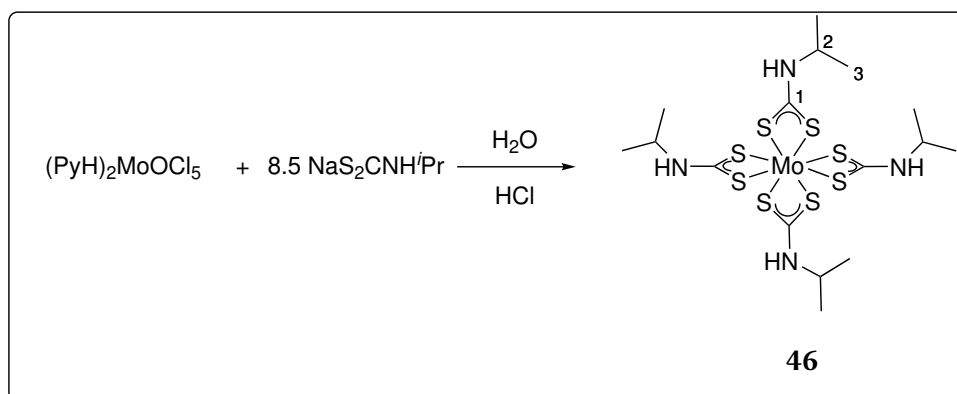
Elementaranalytik: gef. (ber. für $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4]$)

C: 29.57 (30.36), H: 5.46 (5.10), N: 7.60 (8.85), S: 34.11 (40.52), So.

XRD: $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4]^+[(\text{I}_3^-)_{0.5}(\text{I}^-)_{0.5}]^-$ aus DCM/ n Pentan (vgl. Kristall 15).

Anmerkung: Die Röntgenstrukturanalyse zeigte eine oxidierte Spezies der Verbindung mit Iodid/Triiodid, die nicht abgetrennt werden konnte.

3.5.7. Versuchte Darstellung von Molybdäntetrakis-*iso*-propyldithiocarbamat (46)



1.20 g $(\text{PyH})_2[\text{MoOCl}_5]$ ($M = 449.43 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 2.67 mmol, 1.00 eq) wurden in 5 ml H_2O gelöst und mit ca. 0.5 ml konz. HCl zugegeben. Diese Lösung wurde zu einer Lösung von 3.60 g $\text{NaS}_2\text{CNH}^i\text{Pr}$ ($M = 157.23 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 22.90 mmol, 8.58 eq) in 25 ml H_2O bei 0°C gegeben. Der entstandene himbeerfarbene Niederschlag wurde abfiltriert, mit H_2O gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 1.25 g eines roten Feststoffs isoliert.

Anmerkung: 216 mg des Produkts wurden bei 190°C zersetzt, woraus 71 mg eines schwarzen Feststoffs sowie 45 mg eines farblosen Sublimats erhalten wurden.

Analytik:

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ /ppm = 1.24 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.5 Hz, H_3 , 24H), 4.62 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.6 Hz, H_2 , 4H), 7.47 (s(br), NH, 4H).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ /ppm = 22.7 (s, C_3 , 8H), 49.2 (s, C_2 , 4H), 186.4 (s, C_1 , 4H).

Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 33.30 (30.36), H: 5.95 (5.10), N: 9.09 (8.85), S: 30.77 (40.52), So.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3285 w, 3217 m, 3016 w, 2969 m, 2928 w, 2869 w, 1558 s, 1516 vs, 1456 m, 1405 m, 1385 m, 1365 m, 1332 m, 1314 m, 1242 m, 1155 m, 1127 m, 1045 m, 966 s, 879 m, 847 m, 825 m, 742 m, 703 m, 651 s, 594 m, 573 m, 544 m, 476 m.

Zersetzungsprodukt:**Elementaranalytik:** gef. (ber. für (MoS₂))

C: 8.34 (0.00), H: 0.29 (0.00), N: 0.76 (0.00), S: 41.20 (40.05), Cu, Hu, So.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2960 w, 1258 s, 1082 s, 1013 vs, 863 w, 794 vs, 697 w, 501 w, 494 w, 479 w, 463 w, 446 w.**Sublimat:****ESI(+)-HRMS (MeCN):** m/z gef. (ber.): 161.1107 (161.1107, C₇H₁₇N₂S = ⁱPrNHCSNHⁱPr + H⁺).**IR:** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3285 m, 3214 s, 3016 m, 2969 s, 2929 w, 2872 w, 1552 s, 1516 vs, 1458 m, 1407 m, 1384 m, 1364 m, 1312 m, 1242 s, 1167 s, 1129 s, 982 m, 954 w, 929 w, 879 w, 847 w, 742 m, 709 w, 648 s, 594 m, 573 s, 480 m, 454 w.**3.6. Darstellung der Tetrathio-/Tetraselenidomolybdaten****3.6.1. Bis-dimethylpyrrolidinium-tetrathiomolybdat (49)**

Die Synthese wurde nach einer modifizierten Vorschrift von FINGER^[278] durchgeführt.

800 mg (NH₄)₂[MoS₄] **48** (M = 260.28 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 3.07 mmol, 1.00 eq) und 1.07 g DMPyr[O₂COMe] (M = 175.23 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 6.10 mmol, 1.99 eq) wurden jeweils in 10 ml MeOH gelöst und vereinigt. Das Reaktionsgemisch

wurde 12 h auf 50 °C erhitzt und alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt. Es wurden 1.25 g eines roten Feststoffs (M = 424.57 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 2.94 mmol, 96%) gewonnen.

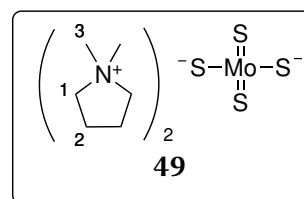
Analytik:

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ /ppm = 2.04-2.17 (m, H₂, 4H), 3.10 (s, H₃, 6H), 3.41-3.53 (m, H₁, 4H).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ /ppm = 21.5 (s, C₂), 50.9 (t, ¹J_{CN} = 3.9 Hz, C₃), 64.6 (t, ¹J_{CN} = 3.2 Hz, C₁).

Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 33.89 (33.95), H: 7.29 (6.65), N: 6.72 (6.60), S: 27.06 (30.20), So.

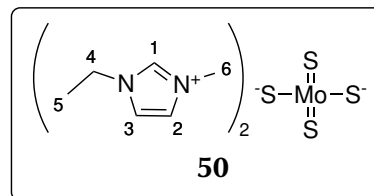
XRD: (DMPyr)₂[MoS₄] aus MeCN/Et₂O (vgl. Kristall 10).**3.6.2. Bis-ethylmethylimidazolium-tetrathiomolybdat (50)**

Die Synthese wurde nach einer modifizierten Vorschrift von FINGER^[278] durchgeführt.

400 mg (NH₄)₂[MoS₄] (M = 260.28 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 1.54 mmol, 1.00 eq) und 474 mg EMIM-CO₂ (M = 154.17 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 3.07 mmol, 1.99 eq) wurden jeweils in 10 ml MeOH gelöst und vereinigt. Das Reaktions-

gemisch wurde für 6 h auf 50 °C erhitzt und alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt.

Es wurden 642 mg eines roten Feststoffs (M = 446.54 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 1.44 mmol, 93%) gewonnen.



Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): δ /ppm = 1.42 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_5 , 3H), 3.87 (s, H_6 , 3H), 4.21 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_4 , 2H), 7.70 (s, H_3 , 1H), 7.78 (s, H_2 , 1H), 9.22 (s, H_1 , 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): δ /ppm = 15.1 (s, C_5), 35.6 (s, C_6), 44.1 (s, C_4), 121.9 (s, C_2), 123.5 (s, C_3), 136.4 (s, C_1).

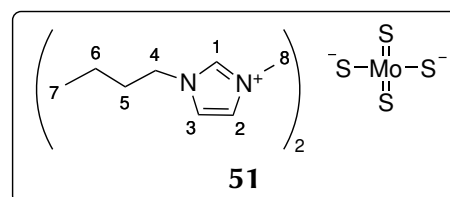
Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 32.38 (32.28), H: 5.01 (4.97), N: 12.65 (12.55), S: 28.20 (28.72).

3.6.3. Butylmethylimidazolium-tetrathiomolybdat (51)

Die Synthese wurde nach einer modifizierten Vorschrift von FINGER^[278] durchgeführt.

5.00 g $(\text{NH}_4)_2[\text{MoS}_4]$ ($M = 260.28 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 19.21 mmol, 1.00 eq) und 7.00 g BMIM- CO_2 ($M = 182.22 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 38.4 mmol, 2.00 eq) wurden in 50 ml MeOH gelöst und vereinigt. Das Reaktions-



sgemisch wurde 6 h bei 50 °C gerührt und alle flüchtigen Bestandteile am Feinvakuum entfernt. Es wurden 9.50 g eines roten Feststoffs ($M = 502.46 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 18.91 mmol, 98%) gewonnen.

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): δ /ppm = 0.89 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_7 , 3H), 1.26 (sext, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_6 , 2H), 1.77 (quint, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, H_5 , 2H), 3.89 (s, H_8 , 3H), 4.21 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, H_4 , 2H), 7.72 (s, H_3 , 1H), 7.78 (s, H_2 , 1H), 9.32 (s, H_1 , 1H).

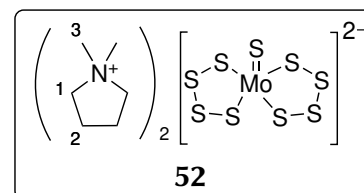
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): δ /ppm = 13.3 (s, C_7), 18.8 (s, C_6), 31.5 (s, C_5), 35.7 (s, C_8), 48.6 (s, C_4), 122.2 (s, C_2), 123.5 (s, C_3), 137.0 (s, C_1).

Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 38.19 (38.23), H: 5.86 (6.02), N: 11.14 (11.15), S: 25.37 (25.51).

3.6.4. Bis-dimethylpyrrolidinium-bis(tetrasulfido)thiomolybdat (52)

422 mg $(\text{DMPyr})_2[\text{MoS}_4]$ ($M = 424.57 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 0.99 mmol, 1.00 eq) wurden in 20 ml MeCN vorgelegt und 318 mg Schwefel ($M = 32.06 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 9.92 mmol, 10.02 eq) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h bei RT gerührt und filtriert. Die Reaktionsmischung verfärbte sich während dieser Zeit rotbraun. Das Filtrat wurde im



Feinvakuum getrocknet. Es wurden 310 mg eines rotbraunen Feststoffs ($M = 584.87 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 0.53 mmol, 53%) gewonnen.

Analytik:

^1H -NMR (300 MHz, CD_3CN): δ /ppm = 2.15-2.20 (m, H_2 , 4H), 3.05 (s, H_3 , 6H), 3.21-3.58 (m, H_1 , 4H).

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_3CN): δ /ppm = 22.7 (s, C_2), 52.9 (t, $^1J_{\text{CN}} = 4.3$ Hz, C_3), 66.9 (t, $^1J_{\text{CN}} = 3.2$ Hz, C_1).

Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 23.43 (24.64), H: 4.64 (4.83), N: 4.59 (4.79), S: 51.5 (49.33), So.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3002 w, 2962 w, 1458 s, 1361 m, 1317 m, 1301 m, 1262 m, 1243 w, 1203 w, 1081 s, 1045 s, 1018 s, 996 vs, 972 m, 928 s, 802 s, 724 m, 611 m, 580 m, 504 vs, 446 w.

TGA: (T_s : 25 °C, T_E : 900 °C, 10 $\frac{\text{K}}{\text{min}}$, Isotherme: 60 min/ 900 °C):

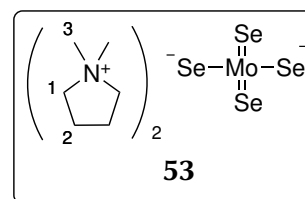
1 Stufe, 3%-Abbau: 163 °C, T_{MA} : 186 °C, Massenabbau bei 900 °C: 53%, Gesamtmassenabbau nach Isotherme: 55%.

SDTA: $T_{\text{D(Onset)}}$: 176 °C, $T_{\text{D(Max)}}$: 190 °C.

XRD: $(\text{DMPyr})_2[\text{MoS}(\text{S}_4)_2]$ aus MeCN/ Et_2O (vgl. Kristall 11).

3.6.5. Bis-dimethylpyrrolidinium-tetraselenidomolybdat (53)

240 mg $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ($M = 1235.86 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 0.19 mmol, 1.00 eq) und 478 mg $\text{DMPyr}[\text{O}_2\text{COMe}]$ ($M = 175.23 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 2.73 mmol, 14.37 eq) wurden gemeinsam in 100 ml MeCN vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde 6 h auf 50 °C erhitzt. Es wurden 1295 mg $(\text{TMS})_2\text{Se}$ ($M = 225.34 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 5.75 mmol, 30.2 eq) langsam zugetropft, woraufhin



sich die Reaktionsmischung tiefrot färbte. Das Reaktionsgemisch wurde für 60 min unter Rückfluss erhitzt und es kam zu einem Farbwechsel nach tiefblau. Das Reaktionsgemisch wurde auf ca. 40 ml eingengt. Nach Zugabe von 200 ml Et_2O und Filtration wurde der isolierte Feststoff am Feinvakuum getrocknet. Es wurden 211 mg eines blauen Feststoffs ($M = 612.17 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 0.34 mmol, 25%) erhalten.

Analytik:

^1H -NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ /ppm = 2.10 (s, H_2 , 4H), 3.10 (s, H_3 , 6H), 3.47 (s, H_1 , 4H).

^{13}C -NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ /ppm = 21.9 (s, C_2), 51.5 (t, $^1J_{\text{CN}} = 4.1$ Hz, C_3), 65.2 (t, $^1J_{\text{CN}} = 3.1$ Hz, C_1).

^{77}Se -NMR (95 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ /ppm = 1667 (s).

APCI(+)-HRMS (MeCN): m/z gef. (ber.): 100.1121 (100.1121, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N} = [\text{DMPyr}]^+$).

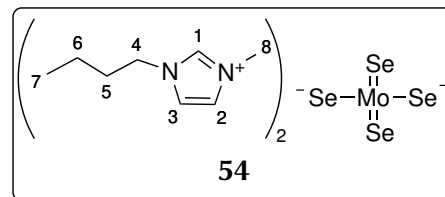
Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 23.43 (23.54), H: 4.52 (4.61), N: 4.42 (4.58).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2992 m, 2964 w, 2880 w, 1702 w, 1456 vs, 1362 m, 1318 m, 1300 m, 1263 w, 1187 s, 1084 m, 1044 m, 995 s, 973 m, 929 vs, 895 w, 806 s, 723 w, 578 w, 471 w, 446 w, 430 w.

3.6.6. Bisbutylmethylimidazolium-tetraselenidomolybdat (54)

500 mg $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ($M = 1235.86 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 0.40 mmol, 1.00 eq) wurden in 50 ml MeCN gelöst und eine Lösung von 1030 mg BMIM- CO_2 ($M = 182.22 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 5.65 mmol, 13.97 eq) in 50 ml MeCN zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 6 h bei 50 °C gerührt. Es wurden 2.77 g $(\text{TMS})_2\text{Se}$



($M = 225.34 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 12.29 mmol, 30.73 eq) langsam zugetropft, woraufhin sich die Reaktionsmischung tiefrot färbte. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 h auf -24 °C gekühlt. Es kam zum Farbwechsel von gelb über grün nach tiefblau. Das Reaktionsgemisch wurde auf ca. 40 ml eingeeengt. Nach der Zugabe von 200 ml Et_2O wurde die überstehende Lösung abgetrennt und das Öl am Feinvakuum getrocknet. Es wurden 535 mg eines blauen Öls ($M = 690.24 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 0.34 mmol, 27%) erhalten.

Analytik:

^1H -NMR (300 MHz, CD_3CN): δ /ppm = 0.97 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, H_7 , 3H), 1.38 (sext, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, H_6 , 2H), 1.88 (quint, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, H_5 , 2H), 3.94 (s, H_8 , 3H), 4.25 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_4 , 2H), 7.38 (s, H_3 , 1H), 7.41 (s, H_2 , 1H), 9.12 (s, H_1 , 1H).

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_3CN): δ /ppm = 13.8 (s, C_7), 20.2 (s, C_6), 32.9 (s, C_5), 37.0 (s, C_8), 50.5 (s, C_4), 123.1 (s, C_2), 124.4 (s, C_3), 138.8 (s, C_1).

^{77}Se -NMR (95 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ /ppm = 1662 (s).

ESI(+)-HRMS (MeCN): m/z gef. (ber.): 139.1230 (139.1230, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2 = [\text{BMIM}]^+$).

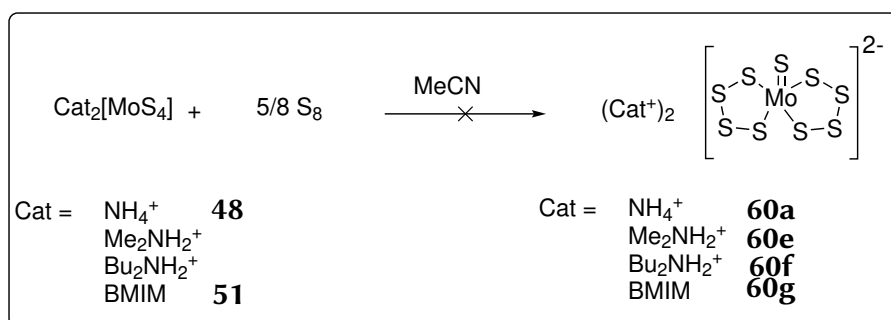
Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 32.41 (27.84), H: 5.12 (4.38), N: 9.06 (8.12).

Anmerkung: Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen leichte Verunreinigungen einer anderen Butyl-methylimidazol-Spezies, wodurch die stark abweichende Elementaranalytik erklärt werden kann.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3127 w, 3088 m, 3059 m, 3019 s, 2953 s, 2928 s, 2856 m, 1615 w, 1565 s, 1459 s, 1426 w, 1396 s, 1367 s, 1335 m, 1273 m, 1204 m, 1163 vs, 1145 w, 1102 w, 1085 w, 1015 w, 939 w, 907 w, 880 w, 814 m, 752 vs, 732 s, 666 m, 650 m, 617 s, 494 w, 473 w, 411 w.

3.6.7. Versuchte Darstellung von $(\text{Kat})_2[\text{MoS}(\text{S}_4)_2]$ **60** (Kat = NH_4^+ (**A**), Me_2NH_2^+ (**B**), $n\text{Bu}_2\text{NH}_2^+$ (**C**) und BMIM (**D**))



360 mg $(\text{NH}_4)_2[\text{MoS}_4]$ ($M = 260.3 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 1.4 mmol, 1.00 eq), 974 mg $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2[\text{MoS}_4]$ ($M = 316.4 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 3.1 mmol, 1.00 eq), 66 mg $(\text{Bu}_2\text{NH}_2)_2[\text{MoS}_4]$ ($M = 486.7 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 0.03 mmol, 1.00 eq) bzw. 1.02 g $(\text{BMIM})_2[\text{MoS}_4]$ ($M = 504.0 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 2.0 mmol, 1.00 eq) wurden in 20 ml MeCN gelöst und 443 mg, 987 mg, 10 mg bzw. 650 mg Schwefel ($M = 32.06 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 14 mmol, 10.00 eq) zugegeben. Das entsprechende Reaktionsgemisch wurde 12 h bei RT gerührt und anschließend filtriert. Während der Reaktion konnte keine Farbänderung beobachtet werden. Das Filtrat wurde am Feinvakuum getrocknet. Es wurden 20 mg eines roten Feststoffs bzw. 63 mg, 2 mg und 82 mg eines jeweils roten, nicht charakterisierbaren Öls gewonnen werden.

Analytik:

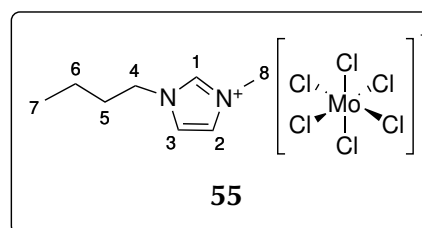
Elementaranalytik: gef. (ber.)

60a: C: 6.34 (0.00), H: 1.70 (1.92), N: 2.42 (6.66), S: 56.75 (68.61), Cu ,So.

3.7. Darstellung von *n*-Butylmethylimidazolium-hexachloridomolybdaten

3.7.1. Butylmethyl-hexachloridomolybdat (**55**)

1.56 g MoCl_5 ($M = 273.21 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 5.71 mmol, 1.00 eq) und 1.00 g BMIMCl ($M = 174.67 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 5.72 mmol, 1.00 eq) wurden in jeweils 20 ml DCM gelöst und vereinigt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden am Feinvakuum entfernt. Es wurden 2.05 g ($M = 447.88 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 4.58 mmol, 80%) eines schwarzblauen Feststoffs erhalten.



Analytik:

^1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ /ppm = 1.00 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, H_7 , 3H), 1.41 (sext, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, H_6 , 4H), 1.92 (s(br), H_5 , 2H), 4.01 (s, H_8 , 3H), 4.12 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, H_4 , 2H), 7.29 (s, $H_{2,3}$, 2H), 8.15 (s, H_1 , 1H).

Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 21.86 (21.45), H: 3.49 (3.38), N: 6.79 (6.25).

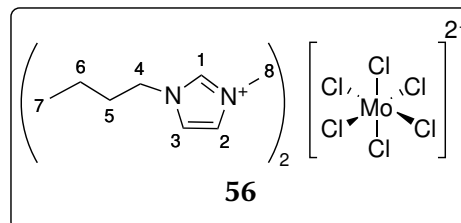
Schmelz-/Zersetzungstemperatur: (T_s : 25 °C, T_E : 200 °C, 5 $\frac{K}{min}$):

$T_{M(Opt.)} = 46$ °C, $T_{D(Opt.)} = 142$ °C.

XRD (Zersetzungsprodukt) (58): BMIMMoOCl₄ aus DCM/Et₂O (vgl. Kristall 20).

3.7.2. Bis-butylmethylimidazolium-hexachloridomolybdat (56)

1.01 g [MoCl₄(MeCN)₂] ($M = 319.87 \frac{g}{mol}$, 3.16 mmol, 1.00 eq) und 1.10 g BMIMCl ($M = 174.67 \frac{g}{mol}$, 6.30 mmol, 1.99 eq) wurden in jeweils 20 ml MeCN gelöst und vereinigt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei RT gerührt und filtriert. Das Filtrat wurde im Feinvakuum eingedampft. Es wurden 1.83 g ($M = 587.10 \frac{g}{mol}$, 3.12 mmol, 99%) eines gelben Feststoffs erhalten.



Analytik:

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ /ppm = 0.90 (s(br), H_7 , 3H), 1.26 (s(br), H_6 , 2H), 1.77 (s(br), H_5 , 2H), 3.85 (s(br), H_8 , 3H), 4.16 (s(br), H_4 , 2H), 7.71 (s, H_3 , 1H), 7.71 (s, H_2 , 1H), 9.24 (s, H_1 , 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ /ppm = 13.0 (s, C_7), 18.5 (s, C_6), 31.1 (s, C_5), 36.6 (s, C_8), 48.6 (s, C_4), 122.5 (s, C_2), 123.8 (s, C_3), 137.0 (s, C_1).

Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 32.94 (32.73), H: 5.11 (5.15), N: 9.76 (9.54).

Schmelz-/Zersetzungstemperatur: (T_s : 25 °C, T_E : 200 °C, 5 $\frac{K}{min}$):

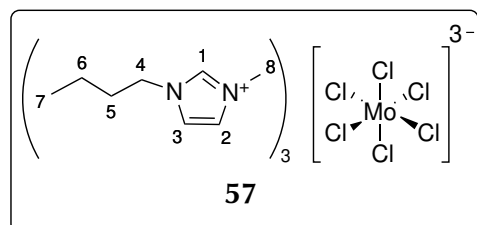
$T_{M(Opt.)} = 143$ °C.

IR: $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3136 m, 3106 m, 3080 m, 2953 m, 2927 m, 2868 m, 1687 w, 1629 m, 1561 s, 1453 m, 1431 m, 1375 m, 1333 m, 1278 w, 1251 w, 1202 vs, 1155 m, 1105 w, 1022 m, 949 s, 878 s, 844 w, 755 s, 697 w, 650 s, 624 s, 600 w.

XRD: (BMIM)₂[MoCl₆] aus MeCN/Et₂O (vgl. Kristall 12).

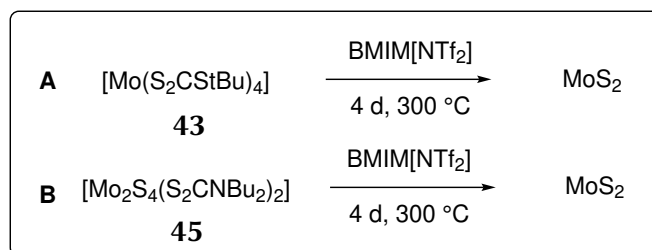
3.7.3. Tris-butylmethylimidazolium-hexachloridomolybdat (57)

1.00 g [MoCl₃(THF)₃] ($M = 418.63 \frac{g}{mol}$, 2.39 mmol, 1.00 eq) und 1.25 g BMIMCl ($M = 174.67 \frac{g}{mol}$, 7.16 mmol, 3.00 eq) wurden in jeweils 15 ml MeCN gelöst und vereinigt. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei RT gerührt und im Feinvakuum auf 20 ml eingengt. Nach Zugabe von 20 ml Et₂O fiel ein roter kristalliner Feststoff aus, dieser wurde abfiltriert und mit THF und DCM gewaschen wurde. Nach Trocknen am Feinvakuum wurden 1.50 g ($M = 726.32 \frac{g}{mol}$, 2.06 mmol, 86%) eines schwach roten Feststoffs erhalten.



Analytik:**Elementaranalytik:** gef. (ber.)

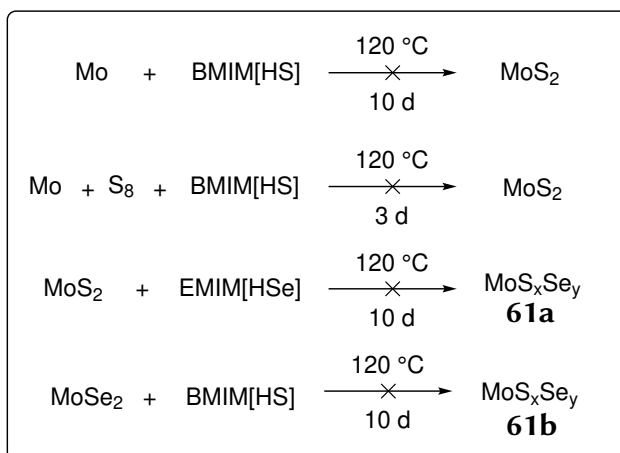
C: 38.99 (39.69), H: 6.18 (6.25), N: 11.44 (11.57).

Schmelz-/Zersetzungstemperatur: (T_s : 25 °C, T_E : 200 °C, 5 $\frac{K}{min}$): $T_{M(Opt.)} = 153$ °C.**IR:** $\tilde{\nu}/cm^{-1} = 3129$ w, 3054 s, 2952 m, 2930 m, 2867 m, 1562 s, 1460 m, 1373 w, 1336 w, 1160 vs, 1093 m, 1020 w, 853 s, 772 m, 751 m, 732 m, 654 m, 622 s.**XRD:** (BMIM)₃[MoCl₆] aus MeCN/Et₂O (vgl. Kristall 13).**3.8. Reaktionen zur Darstellung von MoS₂****3.8.1. Thermische Zersetzung von [Mo(S₂CS^tBu)₄] 43 und Mo₂S₄(S₂CNⁿBu₂)₂ 45 in BMIM[NTf₂]**

250 mg [Mo(S₂CS^tBu)₄] (**A**, $M = 757.19 \frac{g}{mol}$, 0.33 mmol, 1.00 eq) bzw. 150 mg [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu₂)₂] (**B**, $M = 728.90 \frac{g}{mol}$, 0.21 mmol, 1.00 eq) wurden in ca. 4 ml BMIM[NTf₂] 4 d auf 300 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch **A** zeigte ab ca. 180 °C eine Gasentwicklung und färbte sich ab 200 °C schwarz. Reaktionsgemisch **B** zeigte eine Gasentwicklung sowie eine Schwarzfärbung bei 200 und 250 °C. Nach vollendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit MeCN, H₂O und THF gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 70 mg (**A**, $M = 160.08 \frac{g}{mol}$, 0.43 mmol, 1.32 eq) bzw. 100 mg (**B**, $M = 160.08 \frac{g}{mol}$, 0.63 mmol, 1.48 eq) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

Analytik:**Elementaranalytik:** gef. (ber. für MoS₂)**A:** C: 31.36 (0.00), H: 2.59 (0.00), N: 6.79 (0.00), S: 20.83 (40.05).**B:** C: 16.21 (0.00), H: 1.51 (0.00), N: 2.35 (0.00), S: 32.40 (40.05), So.

3.8.2. Reaktionen von Chalkogenolaten mit Molybdändisulfid, Molybdändiselenid und elementarem Molybdän



Versuchte Synthese von MoS₂ aus Mo und BMIM[HS]:

Ein Stück elementares Molybdän wurde zur Probenvorbereitung mit Körnung 6, 1 und 0.1 μm poliert und anschließend 10 d in 900 mg BMIM[HS] auf 120 °C erhitzt. Das Molybdän wurde vorsichtig mit MeCN und Et₂O gewaschen. Es war keine Veränderung der Probe erkennbar.

In einem zweiten Versuch wurde zu 1.00 g BMIM[HS] ($M = 172.29 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 5.80 mmol, 1.00 eq) 560 mg elementarer Schwefel ($M = 32.06 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 17.46 mmol, 2.99 eq) gegeben. Es war eine Gasentwicklung beobachtbar. In diese Mischung wurde ein Stück elementares Molybdän gegeben. Das Gemisch wurde 3 d auf 100 °C erhitzt. Anschließend wurde das Molybdän vorsichtig mit MeCN und Et₂O gewaschen. Es war keine Veränderung der Probe erkennbar.

61a, 61b: 503 mg EMIM[HSe] ($M = 191.14 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 2.63 mmol, 2.63 eq) und 160 mg MoS₂ ($M = 160.08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 1.0 mmol, 1.00 eq) bzw. 1.18 g BMIM[HS] ($M = 172.29 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 6.85 mmol, 6.85 eq) und 253 mg MoSe₂ ($M = 253.9 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 1 mmol, 1.00 eq) wurden im geschlossenen für 10 d auf 120 °C erhitzt. Nach der Reaktionszeit wurde MeCN zugegeben, das Gemisch filtriert und der Filterkuchen ausgiebig mit MeCN und Et₂O gewaschen. Nach Trocknen des Feststoffs im Feinvakuum wurden 154 mg (MoS₂) und 218 mg (MoSe₂) in Form eines schwarzen Feststoffs gewonnen.

Analytik:

Elementaranalytik: gef. (berechnet für MoS₂ bzw. MoSe₂) /%

61a: C: 1.50 (0.00), H: 0.03 (0.00), N: 0.28 (0.00), S: 39.02 (40.05), Nu, Cu, Hu, So.

61b: C: 0.37 (0.00), H: 0.08 (0.00), N: 0.08 (0.00), S: 0.26 (0.00), Nu, Cu, Hu, So.

TOF-SIMS: 61a: Nur Mo- und S-Fragmentionen nachweisbar.

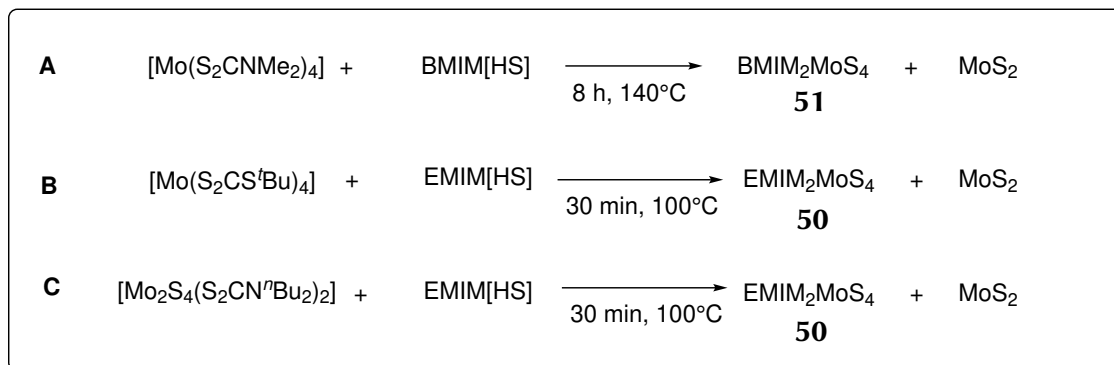
61b: Nur Mo- und Se-Fragmentionen nachweisbar.

RPD (61a): $2 \vartheta_{\text{Obs.}} / ^{\circ} (2 \vartheta_{\text{Lit.}}^{[250]} / ^{\circ}) = 14.38 (14.22), 32.66 (32.68), 33.49 (33.48), 35.84 (35.80), 39.52 (39.40), 44.04 (44.02), 49.73 (49.44), 55.95 (55.52), 58.27 (58.34), 60.35 (60.38), 62.61 (66.26), 68.45 (68.50), 72.68 (72.68), 75.86 (75.88)$ (vgl. MoS₂ PCD-1251182).

(61b) $2 \vartheta_{\text{Obs.}} / ^{\circ} (2 \vartheta_{\text{Lit.}}^{[296]} / ^{\circ}) = 31.49 (31.4), 34.49 (34.40), 37.96 (37.84), 47.59 (47.48), 56.03 (55.88), 57.98 (56.98), 65.68 (65.50), 69.64 (69.48), 91.61 (91.82), 95.29 (92.32)$ (vgl. MoSe₂ PCD-529829).

ESI(+)-HRMS (61A (Filtrat)): m/z gef. (ber.): 190.0006 (190.0004, $C_6H_{10}N_2Se_1 = EMIMSe^+$).

3.8.3. Reaktion verschiedener Mo-Komplexen mit Hydrogensulfid ILs



A: 350 mg BMIM[HS] ($M = 172.29 \frac{g}{mol}$, 2.03 mmol, 2.50 eq) wurden mit 463 mg $[Mo(S_2CNMe_2)_4]$ ($M = 576.79 \frac{g}{mol}$, 0.80 mmol, 1.00 eq) für 8 h auf 140°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch schmolz ($\sim 75^\circ\text{C}$) und es konnte eine Gasentwicklung beobachtet werden. Nach beendeter Reaktion wurde das erstarrte Reaktionsgemisch mit MeCN gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 137 mg eines schwarzen Feststoffs gewonnen.

B, C: 400 mg bzw. 540 mg EMIM[HS] ($M = 172.1 \frac{g}{mol}$, 2.7/3.7 mmol, 5.0/10.0 eq) wurden mit 410 mg $[Mo(S_2CS^tBu)_4]$ ($M = 757.19 \frac{g}{mol}$, 0.54 mmol, 1.00 eq) bzw. 270 mg $[Mo_2S_4(S_2CN^tBu)_2]$ ($M = 728.90 \frac{g}{mol}$, 0.37 mmol, 1.00 eq) 30 min auf 100°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch schmolz bei ca. 85°C und es konnte eine Gasbildung beobachtet werden. Das schwarze Reaktionsgemisch wurde für 1 d in 20 ml MeCN gerührt und filtriert. Der bei **A** erhaltene braune Feststoff löste sich sehr langsam in MeCN und es konnte keine Reinsubstanz isoliert werden. Bei **B** konnten 80 mg eines schwarzen Feststoffs erhalten werden, der nicht weiter charakterisiert wurde.

Anmerkung: Aus den Waschlösungen von B und C konnten Kristalle erhalten werden, die sich als $EMIM_2[MoS_4]$ in unterschiedlichen Modifikationen herausstellte.

Analytik:

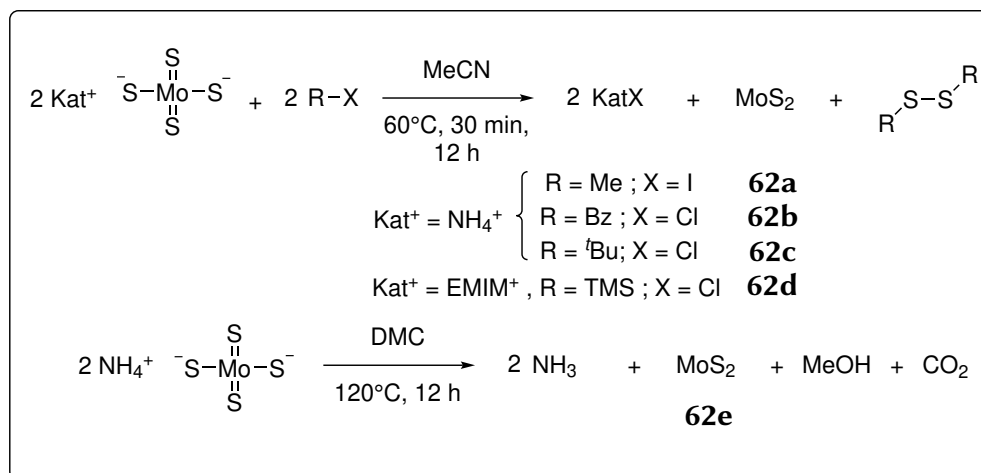
A: Elementaranalytik: gef. (ber. für MoS_2) /%

C: 26.80 (0.00), H: 4.11 (0.00), N: 8.12 (0.00), S: 41.84 (40.05), So.

B: XRD: $EMIM_2[MoS_4]$ aus MeCN/Et₂O (vgl. Kristall18).

C: XRD: $EMIM_2[MoS_4]$ aus MeCN/Et₂O (vgl. Kristall 19).

3.8.4. Reaktionen verschiedener Tetrathiomolybdate mit Elektrophilen



62a, 62b, 62c: Es wurden jeweils 400 mg $(\text{NH}_4)_2[\text{MoS}_4]$ ($M = 260.28 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 1.54 mmol, 1.00 eq) wurden in 20 ml MeCN gelöst und 450 mg MeI ($M = 141.94 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 3.17 mmol, 2.11 eq), 389 mg Benzylchlorid (BzCl) ($M = 126.58 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 3.07 mmol, 2.00 eq) oder 282 mg ${}^t\text{BuCl}$ ($M = 92.57 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 3.04 mmol, 1.99 eq) wurden zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min auf 60 °C erhitzt und für weitere 12 h gerührt. Die anfänglich rote Reaktionsmischung wurde immer dunkler, bis ein schwarzer Niederschlag zu erkennen war. Der Feststoff wurde mit MeCN gewaschen, bis keine Rotfärbung des Lösungsmittels mehr zu erkennen war.

62d: 147 mg $(\text{EMIM})_2[\text{MoS}_4]$ ($M = 446.54 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 0.33 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 ml MeCN mit 72 mg TMS-Cl ($M = 108.64 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 0.66 mmol, 2.00 eq) versetzt und 12 h bei RT gerührt. Es fiel ein schwarzer Feststoff aus, der filtriert und mit MeCN und EtOH gewaschen wurde.

62e: Es wurden 500 mg $(\text{NH}_4)_2[\text{MoS}_4]$ ($M = 260.28 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 1.92 mmol, 1.00 eq) in 10 ml DMC suspendiert und 12 h auf 120 °C erhitzt. Der ausgefallene schwarze Feststoff wurde filtriert, mit MeCN und EtOH gewaschen. Nach Trocknung im Feinvakuum wurden 330 mg (**A**), 342 mg (**B**), 195 mg (**C**), 47 mg (**D**) und 412 mg (**E**) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

Analytik:

Elementaranalytik: gef. (berechnet für MoS_2) /%

62a: C: 3.07 (0.00), H: 1.35 (0.00), N: 1.88 (0.00), S: 40.27 (40.05), Cu, So.

62b: C: 16.24 (0.00), H: 1.83 (0.00), N: 0.50 (0.00), S: 36.99 (40.05), So.

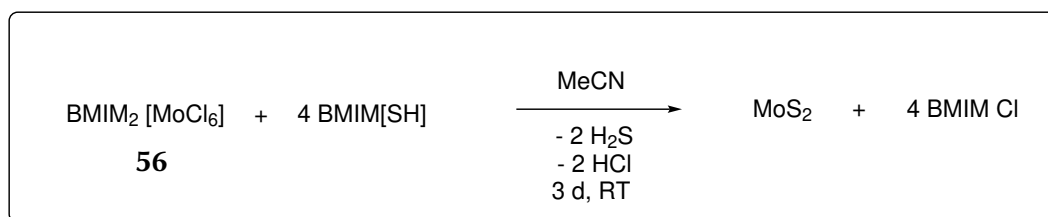
62c: C: 1.63 (0.00), H: 1.12 (0.00), N: 2.57 (0.00), S: 55.06 (40.05), Cu, So.

62d: C: 11.93 (0.00), H: 2.00 (0.00), N: 4.56 (0.00), S: 36.52 (40.05), Cu, So.

62e: C: 1.11 (0.00), H: 2.00 (0.00), N: 6.23 (0.00), S: 50.50 (40.05), So.

3.8.5. Reaktion von $(\text{BMIM})_2[\text{MoCl}_6]$ (**56**) mit $\text{BMIM}[\text{HS}]$

150 mg $\text{BMIM}_2[\text{MoCl}_6]$ ($M = 587.10 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 0.25 mmol, 1.00 eq) wurden in 5 ml MeCN gelöst, mit zusätzlichen 10 ml MeCN und einer Lösung von 176 mg $\text{BMIM}[\text{HS}]$ ($M = 172.29 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 1.02 mmol, 4.08 eq) in überschichtet. Das Reaktionsgemisch wurde 3 d stehen gelassen und anschließend wurde die Lösung für 8 h gerührt. Der schwarze ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit



MeCN gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 65 mg eines schwarzen Feststoffs erhalten.

Analytik:

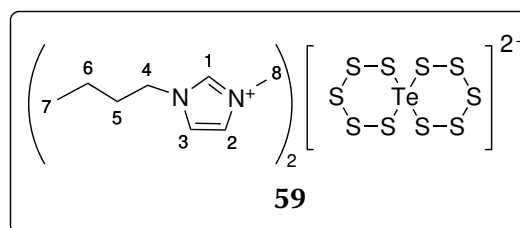
Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 16.69 (0.00), H: 2.75 (0.00), N: 4.66 (0.00), S: 35.40 (40.05), So.

3.9. Weitere Versuche

3.9.1. Darstellung von Bis-butylmethylimidazolium-bis(pentasulfido)tellurat (59)

464 mg BMIM[SH] ($M = 172.10 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 2.7 mmol, 4.09 eq) in 20 ml MeCN wurden mit 216 mg Schwefel ($M = 32.06 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 6.74 mmol, 10.00 eq) und 85 mg Tellur ($M = 127.60 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 0.67 mmol, 1.00 eq) versetzt und die Suspension wurde 16 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und mit 50 ml Et₂O



überschichtet. Der ausgefallene kristalline Feststoff wurde abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 320 mg eines dunkelroten, kristallinen Feststoffs ($M = 726.64 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 0.44 mmol, 66%) erhalten.

Analytik:

¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN): δ /ppm = 0.97 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, H_7 , 3H), 1.37 (sext, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, H_6 , 2H), 1.85 (quint, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, H_5 , 2H), 3.89 (s, H_8 , 2H), 4.20 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_4 , 2H), 7.37 (s, H_3 , 1H), 7.40 (s, H_2 , 1H), 8.66 (s, H_1 , 1H).

¹³C-NMR (126 MHz, CD₃CN): δ /ppm = 12.8 (s, C_7), 19.1 (s, C_6), 31.7 (s, C_5), 36.1 (s, C_8), 49.4 (s, C_4), 122.2 (s, C_2), 123.6 (s, C_3), 136.2 (s, C_1).

ESI(+)-HRMS (MeCN): m/z gef. (ber.): 139.1230 (139.1230, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2 = \text{BMIM}^+$).

Elementaranalytik: gef. (ber.)

C: 26.83 (26.45), H: 4.18 (4.16), N: 7.90 (7.71), S: 44.62 (44.12).

TGA: (T_s : 25 °C, T_E : 700 °C, 10 $\frac{\text{K}}{\text{min}}$): 2 Stufen, 3%-Abbau: 163 °C, 1. Stufe: T_{MA1} : 228 °C, Massenabbau: 56%, 2. Stufe: T_{MA2} : 570 °C, Massenabbau: 11%, Gesamtmassenabbau: 67%.

SDTA: $T_{\text{M(Onset)}}$: 84 °C, $T_{\text{M(Max)}}$: 89 °C, $T_{\text{D1(Onset)}}$: 177 °C, $T_{\text{D1(Max)}}$: 227 °C, $T_{\text{D2(Onset)}}$: 445 °C, $T_{\text{D2(Max)}}$: 448 °C.

XRD: $(\text{BMIM})_2[\text{Te}(\text{S}_5)_2]$ aus MeCN/Et₂O (vgl. Kristall 14).

3.10. Beschichtungsexperimente

Es wurden Beschichtungsexperimente mit den Verbindungen $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43**, $\text{Mo}(\text{S}^t\text{Bu})_4$ **40**, $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **45**, $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_4]$ **41**, $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_4]$ **42**, $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4](\text{I}/\text{I}_3)_{0.5}$ **47**, $(\text{EMIM})_2[\text{MoS}_4]$ **50**, $(\text{DMPyr})_2[\text{MoS}(\text{S}_4)_2]$ **52**, und $(\text{NH}_4)_2[\text{MoS}_4]$ **48** durchgeführt.

Dabei sind die verwendeten MoS_2 -Präkursoren bis auf $(\text{DMPyr})_2\text{MoS}(\text{S}_4)_2$ **52**, $(\text{EMIM})_2\text{MoS}_4$ **50** und $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNH}^i\text{Pr})_4](\text{I}/\text{I}_3)_{0.5}$ **47** literaturbekannt (vgl. Abschnitt 1 sowie Abschnitt 3.5.1).

Die nachfolgend beschriebene Vorgehensweise wurde für alle Beschichtungen, falls nicht anders erwähnt, durchgeführt:

Die SiO_2/Si -Wafer (Si-Wafer mit 230 nm thermischem SiO_2) wurden 30 min mit UV-Licht (600 W) bestrahlt. Anschließend wurden die Präkursoren mittels *Spincoating* einer Präkursorenlösung bei 3000 rpm und 30 s auf den SiO_2/Si -Wafer aufgetragen und anschließend auf der Platte unter Inertgasatmosphäre bei unterschiedlichen Temperaturen (200 °C, 450 °C oder 600 °C) zersetzt. Bei Proben, die eine gute Schichtqualität aufwiesen, wurde zu einer Erhöhung der Kristallinität der Schicht die Proben in einem Quarzrohr unter Argonatmosphäre und Anwesenheit von 1.3 g Schwefel für 12 h auf 1000 °C erhitzt. Es wurde weiterhin eine Bildung von SiS_2 beobachtet.

Desweiteren wurden Mehrfachbeschichtungsexperimente mit $(\text{NH}_4)_2[\text{MoS}_4]$ **48**, $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4]$ **43** und $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu})_2]$ **45** durchgeführt: Dazu wurden der Spincoatingprozess und der Zersetzungsprozess dreimal nacheinander durchgeführt. Diese Experimente zeigten, dass die Qualität der Schichten mit zunehmender Zahl der Prozesse schlechter werden.

Die Qualität bzw. Uniformität der gebildeten Schichten wurden vor und nach dem Temperprozess mit einem optischen Mikroskop überprüft. Bei einer guten Schichtqualität nach dem Temperprozess wurden die Schichten mittels Ramanspektroskopie untersucht, ob die dargestellten Dünnschichten die charakteristischen Banden für MoS_2 bei 383 und 407 cm^{-1} aufweisen.^[300]

In Table 3.1 sind die Präkursoren, verwendeten Lösungsmittel sowie der Konzentrationen und das Beschichtungsverhalten auf den verwendeten SiO_2/Si -Wafern zusammengefasst.

Table 3.1.: Übersicht der durchgeführten Beschichtungsversuche mit Angabe der Verbindung, des Lösungsmittels, der Konzentration c ($\frac{mg}{ml}$) und des Beschichtungsverhaltens vor und nach dem Temperprozess (LG1: Lösungsmittelgemisch DMF : n BuNH₂ : 2-Aminoethanol (4.5:4.5:1), LG2: DMF : 2-Aminoethanol (9:1)), Q_n : optisch geprüfte Qualität der Schicht vor ($n=1$) und nach ($n=2$) dem Temperprozess auf einer Skala von 1-10 (1 = schlechte Qualität, 10 = optimale Qualität), MoS₂-Banden in Raman ($\tilde{\nu}$) beobachtet.^[300]

Verbindung	LöMi	c	Q_1	Heizprozess	Q_2	Rückstände	Raman
Einfachbeschichtungen							
[Mo(S ₂ CS ^{<i>t</i>} Bu) ₄] 43	CHCl ₃	16	5	600 °C, 60 min	5	Schlieren	-
	DCE	25	9	600 °C, 60 min	8	-	Ja
	TCE	16	6	1000 °C, 12 h	8	-	Ja
	Toluol	22	7	600 °C, 60 min	4	Feststoff	-
[Mo ₂ S ₄ (S ₂ CN ^{<i>n</i>} Bu) ₂] 45	DCE	25	8	600 °C, 60 min	7	Feststoff	Ja
				1000 °C, 12 h	8	-	Ja
	Toluol	15	3	600 °C, 60 min	3	Kristalle	-
[Mo(S ₂ CN ^{<i>n</i>} Bu) ₄] 42	DCE	25	5	600 °C, 60 min	5	Feststoff	-
				1000 °C, 12 h	4	Kristalle	-
	Toluol	23	5	600 °C, 60 min	4	Tropfen	-
[Mo(S ₂ CNMe ₂) ₄] 41	CHCl ₃	11	2	450 °C, 30 min	2	Tropfen	-
	DCE	17	1	450 °C, 30 min	1	-	-
	TCE	13	3	450 °C, 30 min	3	Feststoff	-
[Mo(S ₂ CNH ^{<i>i</i>} Pr) ₄][(I) _{0.5} (I ₃) _{0.5}] 47	CHCl ₃	21	2	200 °C, 30 min	2	Feststoff	-
[Mo(S ^{<i>t</i>} Bu) ₄] 40	Hexan	15	2	600 °C, 60 min	2	Kristalle	Ja
	THF	23	2	600 °C, 60 min	2	Kristalle	Ja
	DCE	24	2	600 °C, 60 min	2	Kristalle	Ja
(DMPyr) ₂ [MoS(S ₄) ₂] 52	LG1	10	4	600 °C, 60 min	2	Feststoff	-
	DMSO	9	1	600 °C, 60 min	-	Feststoff	-
	DMF	10	2	600 °C, 60 min	1	Tropfen	-
	MeCN	4	2	600 °C, 60 min	1	Tropfen	-
(NH ₄) ₂ [MoS ₄] 48	DMF	16	2	450 °C, 30 min	2	Tropfen	-
	LG2	16	2	450 °C, 30 min	2	Tropfen	-
	LG1	23	8	600 °C, 60 min	7	-	Ja
				1000 °C, 12 h	7	-	Ja
(EMIM) ₂ [MoS ₄] 50	DMF	27	2	450 °C, 30 min	2	Tropfen	-
	LG2	25	3	450 °C, 30 min	2	Tropfen	-
Mehrfachbeschichtungen							
(NH ₄) ₂ [MoS ₄] 48	LG1	23	8	450 °C, 30min	7	-	Ja
				450 °C, 30 min	5	Kristalle	Ja
				600 °C, 90 min	2	Kristalle	Ja
[Mo(S ₂ CS ^{<i>t</i>} Bu) ₄] 43	DCE	13	9	450 °C, 30 min	8	-	Ja
				450 °C, 30 min	7	Feststoff	Ja
				600 °C, 90 min	6	Feststoff	Ja
[Mo ₂ S ₄ (S ₂ CN ^{<i>n</i>} Bu) ₂] 45	DCE	12	8	450 °C, 30 min	7	-	Ja
				450 °C, 30 min	5	Kristalle	Ja
				600 °C, 90 min	2	Kristalle	Ja

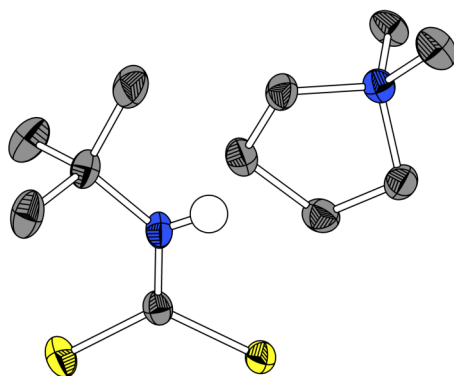
VII. Kristallographischer Anhang

Sämtliche Einkristallstrukturanalysen wurden durch den Autor dieser Dissertation gelöst. Der Kommentar "Anmerkungen" unter den Kristalldaten geht auf Besonderheiten bei der Strukturverfeinerung ein.

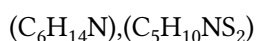
1. Erläuterung zu den verwendeten Symbolen

a, b, c	Länge der kristallographischen Achsen
α, β, γ	Winkel der Elementarzelle
$C()$	<i>completeness</i> bis zum angegebenen Winkel
ΔD_{max}	Maximum der Differenzfourierkarte
ΔD_{min}	Minimum der Differenzfourierkarte
$F(000)$	(effektive) Anzahl der Elektronen pro Elementarzelle
$Goof$	<i>goodness of fit</i> für F^2
λ	Wellenlänge
I	Intensität
M	molare Masse
μ	Absorptionskoeffizient
$R_1()$	Zuverlässigkeitsfaktor für F bezüglich der in der Klammer angegebenen Reflexe
$wR_2()$	gewichteter Zuverlässigkeitsfaktor für F bezüglich der in der Klammer angegebenen Reflexe
R_{int}	Zuverlässigkeitsfaktor bezüglich Mittelung symmetrieabhängiger Reflexe
ρ_{calc}	berechnete Dichte
T	Temperatur
Θ	Beugungswinkel der gemessenen Reflexe
Tr	Transmissionskoeffizient
V	Volumen
Z	Einheiten der angegebenen Summenformel pro Zelle

2. Dimethylpyrrolidinium *tert*-Butyldithiocarbamat (3)



Kristalldaten



$a = 14.3019(4) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 2795.28(14) \text{ \AA}^3$

$\rho_{calc} = 1.181 \frac{g}{cm^3}$

farblose Plättchen

$M = 248.44 \frac{g}{mol}$

$b = 19.5070(6) \text{ \AA}$

$\beta = 90^\circ$

$Z = 8$

$\mu = 3.231 \text{ mm}^{-1}$

$0.26 \times 0.21 \times 0.19 \text{ mm}^3$

orthorhombisch, Pccn

$c = 10.0194(3) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 1088$

Datensammlung

Diffraktometer: STOE Stadivari

$T = 100(2) \text{ K}$

$h = -17 \rightarrow 16$

16931 gemessene Reflexe

$R_{int} = 0.0395$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

$\lambda = 1.54186 \text{ \AA}$

$k = -24 \rightarrow 24$

2834 unabhängige Reflexe

$C(70.000^\circ) = 0.987$

$Tr_{min} = 0.395$

$\Theta = 3.832 \rightarrow 75.544^\circ$

$l = -11 \rightarrow 5$

2484 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$Tr_{max} = 0.9920$

Verfeinerung

2834 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/6

$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0369$

$R_1(I) = 0.0414$

$Goof(F^2) = 1.056$

0 Restraints

$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.1013$

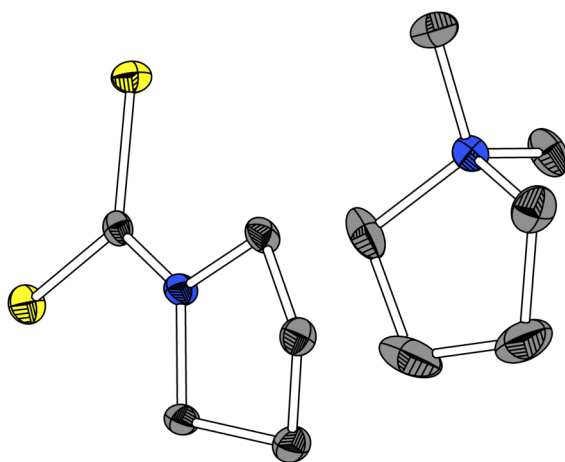
$wR_2(I) = 0.1038$

$\Delta D_{max} = -0.225 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

145 Parameter

$\Delta D_{min} = -0.240 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

3. Dimethylpyrrolidiniumpyrrolidindithiocarbamat (4)

**Kristalldaten** $(C_6H_{14}N)(C_5H_8NS_2)$ $a = 7.1894(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 1299.59(9) \text{ \AA}^3$ $\rho_{calc} = 1.259 \frac{g}{cm^3}$

farblose Plättchen

 $M = 246.42 \frac{g}{mol}$ $b = 11.2025(4) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 0.383 \text{ mm}^{-1}$ $0.74 \times 0.30 \times 0.26 \text{ mm}^3$ orthorhombisch, $P2_12_12_1$ $c = 16.1361(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 536$ **Datensammlung**

Diffraktometer: BRUKER Quest D8

 $T = 100(2) \text{ K}$ $h = -9 \rightarrow 9$

19486 gemessene Reflexe

 $R_{int} = 0.0281$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $k = -14 \rightarrow 15$

3480 unabhängige Reflexe

 $C(25.000^\circ) = 0.999$ $Tr_{min} = 0.6693$ $\Theta = 2.213 \rightarrow 29.138^\circ$ $l = -22 \rightarrow 19$ 3343 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $Tr_{max} = 0.7458$ **Verfeinerung**

3480 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2018/3

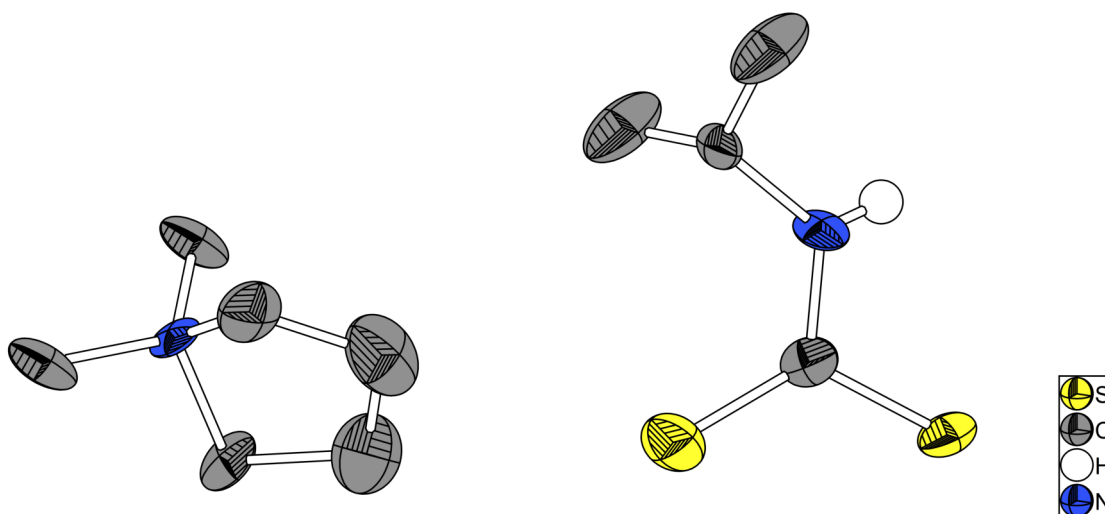
 $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0235$ $R_1(I) = 0.0255$ $Goof(F^2) = 1.048$

0 Restraints

 $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.0564$ $wR_2(I) = 0.0574$ $\Delta D_{max} = 0.205 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

138 Parameter

 $\Delta D_{min} = -0.180 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

4. Dimethylpyrrolidinium *iso*-Propyldithiocarbamat (5)**Kristalldaten** $(C_6H_{14}N)(C_4H_8NS_2)$ $a = 9.8136(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 1301.14(11) \text{ \AA}^3$ $\rho_{calc} = 1.197 \frac{g}{cm^3}$

farblose Nadel

 $M = 234.41 \frac{g}{mol}$ $b = 13.4541(6) \text{ \AA}$ $\beta = 92.7010(10)^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 0.379 \text{ mm}^{-1}$ $0.40 \times 0.17 \times 0.16 \text{ mm}^3$ monoklin, $P2_1/c$ $c = 9.8656(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 512$ **Datensammlung**

Diffraktometer: BRUKER Quest D8

 $T = 100(2) \text{ K}$ $h = -12 \rightarrow 12$

20388 gemessene Reflexe

 $R_{int} = 0.0399$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $k = -17 \rightarrow 17$

3111 unabhängige Reflexe

 $C(25.000^\circ) = 1.000$ $Tr_{min} = 0.6931$ $\Theta = 2.562 \rightarrow 28.052^\circ$ $l = -10 \rightarrow 13$ 2605 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $Tr_{max} = 0.7456$ **Verfeinerung**

3111 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2018/3

 $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0786$ $R_1(I) = 0.0949$ $Goof(F^2) = 1.139$

0 Restraints

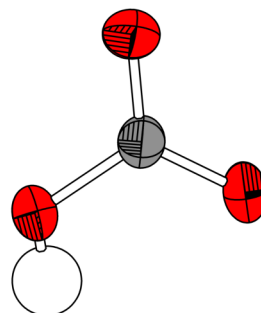
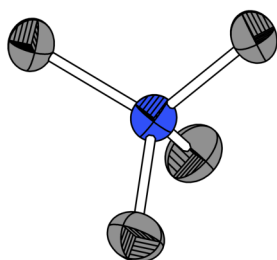
 $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.1541$ $wR_2(I) = 0.1609$ $\Delta D_{max} = 0.930 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

203 Parameter

 $\Delta D_{min} = -0.557 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Anmerkung: Das Dimethylpyrrolidinium-Kation und der Isopropyl-Rest des Anions wurden fehlgeordnet verfeinert (58/42%).

5. Tetramethylammoniumhydrogencarbonat (24)

**Kristalldaten** $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})(\text{CHO}_3)$ $a = 6.5609(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 759.47(8) \text{ \AA}^3$ $\rho_{\text{calc}} = 1.182 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

farblose Plättchen

 $M = 234.41 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ $b = 10.0468(6) \text{ \AA}$ $\beta = 104.679(2)^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 0.096 \text{ mm}^{-1}$ $0.29 \times 0.25 \times 0.17 \text{ mm}^3$ monoklin, $P2_1/n$ $c = 11.9106(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 296$ **Datensammlung**

Diffraktometer: BRUKER Quest D8

 $T = 100(2) \text{ K}$ $h = -7 \rightarrow 7$

17187 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.153$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $k = -11 \rightarrow 11$

1134 unabhängige Reflexe

 $C(23.511^\circ) = 1.000$ $Tr_{\text{min}} = 0.6951$ $\Theta = 2.690 \rightarrow 23.511^\circ$ $l = -13 \rightarrow 13$ 940 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $Tr_{\text{max}} = 0.7449$ **Verfeinerung**

1134 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2018/3

 $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0507$ $R_1(I) = 0.0602$ $\text{Goof}(F^2) = 1.083$

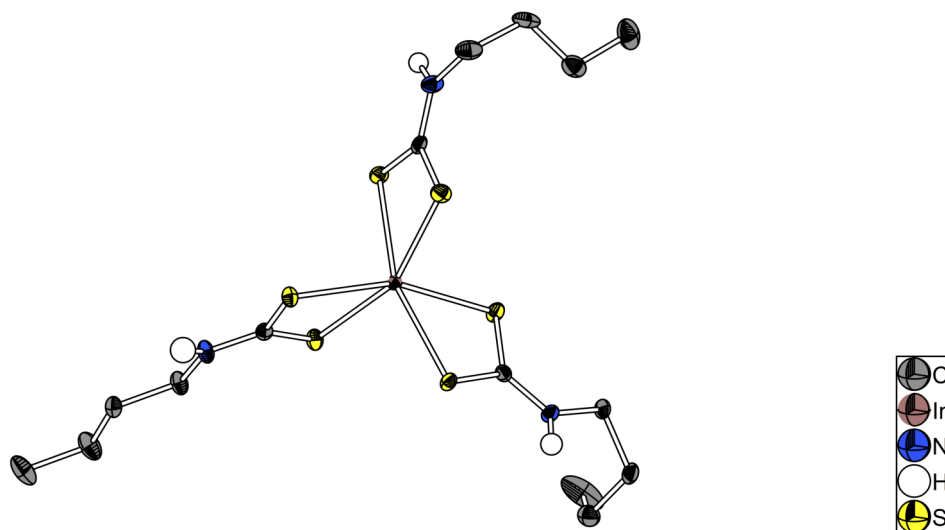
0 Restraints

 $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.1476$ $wR_2(I) = 0.1539$ $\Delta D_{\text{max}} = 0.823 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

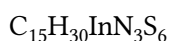
90 Parameter

 $\Delta D_{\text{min}} = -0.186 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

6. Indium-tris(*n*-butyldithiocarbamat) (31)



Kristalldaten



$$a = 19.7322(8) \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90^\circ$$

$$V = 4797.9(3) \text{ \AA}^3$$

$$\rho_{\text{calc}} = 1.549 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

farblose Nadeln

$$M = 559.60 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$b = 14.9278(6) \text{ \AA}$$

$$\beta = 116.1520(10)^\circ$$

$$Z = 8$$

$$\mu = 1.513 \text{ mm}^{-1}$$

$$0.37 \times 0.22 \times 0.17 \text{ mm}^3$$

Monoklin, $P2_1/c$

$$c = 18.1462(7) \text{ \AA}$$

$$\gamma = 90^\circ$$

$$F(000) = 2288$$

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER Quest D8

$$T = 100(2) \text{ K}$$

$$h = -25 \rightarrow 25$$

121838 gemessene Reflexe

$$R_{\text{int}} = 0.0533$$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

$$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$$

$$k = -19 \rightarrow 19$$

11265 unabhängige Reflexe

$$C(25.000^\circ) = 0.999$$

$$Tr_{\text{min}} = 0.6636$$

$$\Theta = 2.155 \rightarrow 28.008^\circ$$

$$l = -22 \rightarrow 23$$

9361 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$$Tr_{\text{max}} = 0.7456$$

Verfeinerung

11265 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/6

$$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0255$$

$$R_1(I) = 0.0389$$

$$\text{Goof}(F^2) = 1.061$$

71 Restraints

$$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.0446$$

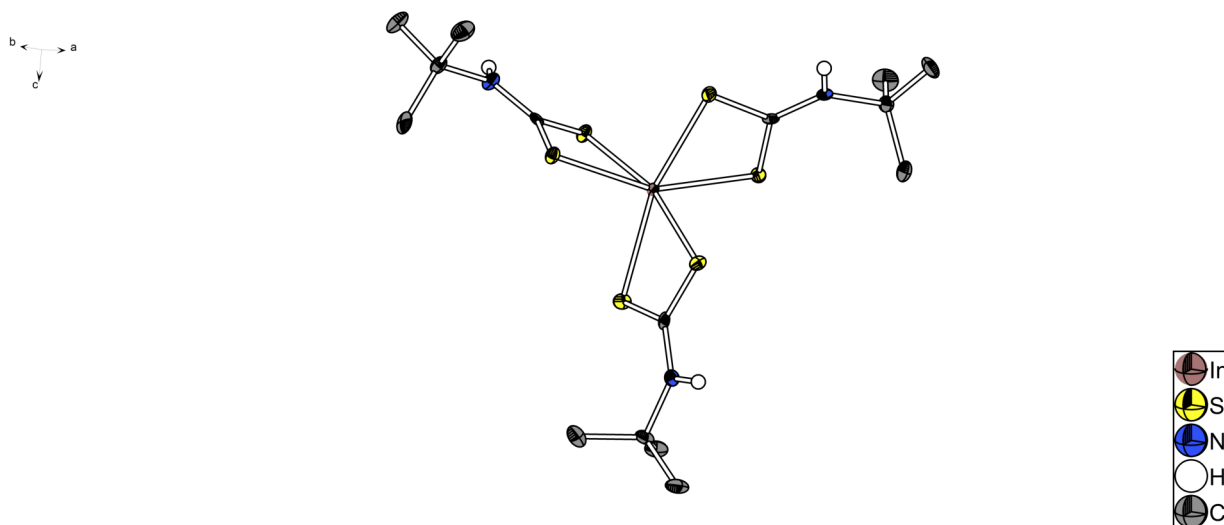
$$wR_2(I) = 0.0478$$

$$\Delta D_{\text{max}} = 0.794 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$$

513 Parameter

$$\Delta D_{\text{min}} = -0.693 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$$

Anmerkung: Eine *n*-Butylgruppe wurde fehlgeordnet (53/47%) verfeinert. Die fehlgeordnete Kette wurde mit den Restraints SADI, DELU, DFIX, EADP und ISOR verfeinert. Es wurde ein Störsignal mit OMIT unterdrückt. Vielen Dank an den Kristallzüchter Jannick Guschlbauer.

7. Indium-tris(*tert*-butyldithiocarbamat) (32)**Kristalldaten**

$a = 12.9231(6) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 4806.8(4) \text{ \AA}^3$

$\rho_{\text{calc}} = 1.547 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

farblose Nadeln

$M = 559.60 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

$b = 15.7446(6) \text{ \AA}$

$\beta = 90^\circ$

$Z = 8$

$\mu = 1.510 \text{ mm}^{-1}$

$0.29 \times 0.10 \times 0.08 \text{ mm}^3$

Orthorhombisch, $P2_12_12_1$

$c = 23.6243(10) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 2288$

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER Quest D8

$T = 100(2) \text{ K}$

$h = -17 \rightarrow 17$

52504 gemessene Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0545$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$k = -20 \rightarrow 18$

11579 unabhängige Reflexe

$C(25.000^\circ) = 0.999$

$Tr_{\text{min}} = 0.6785$

$\Theta = 2.155 \rightarrow 28.008^\circ$

$l = -28 \rightarrow 31$

9698 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$Tr_{\text{max}} = 0.7456$

Verfeinerung

11579 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2018/3

$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0323$

$R_1(I) = 0.0478$

$\text{Goof}(F^2) = 1.021$

6 Restraints

$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.0567$

$wR_2(I) = 0.0608$

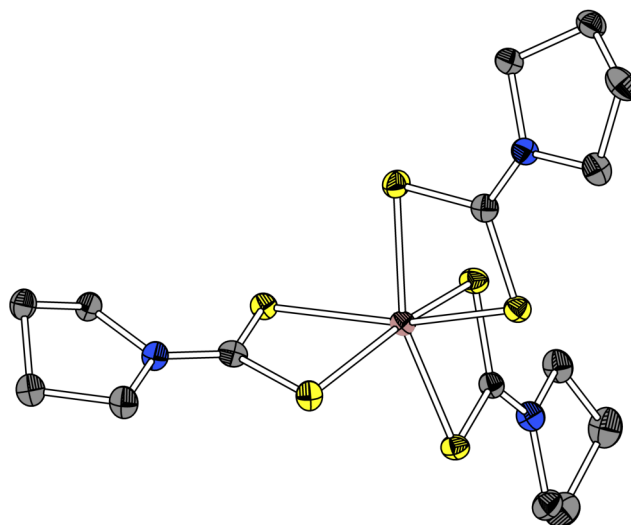
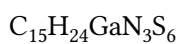
$\Delta D_{\text{max}} = 1.293 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

494 Parameter

$\Delta D_{\text{min}} = -0.683 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Anmerkung: Die Struktur wurde als meroedrischer Inversionszwilling (77/23%) verfeinert. Ein quartäres Kohlenstoffatom einer *tert*-Butylgruppe wurde mit ISOR verfeinert. Es wurde ein Störsignal mit OMIT unterdrückt.

8. Gallium-tris-pyrrolidiniumdithiocarbamat (36)

**Kristalldaten**

$$a = 13.1043(3) \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90^\circ$$

$$V = 2123.89(8) \text{ \AA}^3$$

$$\rho_{\text{calc}} = 1.590 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

farblose Plättchen

$$M = 508.45 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$b = 9.2770(2) \text{ \AA}$$

$$\beta = 100.332(2)^\circ$$

$$Z = 4$$

$$\mu = 7.325 \text{ mm}^{-1}$$

$$0.26 \times 0.18 \times 0.06 \text{ mm}^3$$

Monoklin, $P2_1/c$

$$c = 17.7587(4) \text{ \AA}$$

$$\gamma = 90^\circ$$

$$F(000) = 1048$$

Datensammlung

Diffraktometer: StOE Stadivari

$$T = 100(2) \text{ K}$$

$$h = -16 \rightarrow 9$$

19312 gemessene Reflexe

$$R_{\text{int}} = 0.0423$$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

$$\lambda = 1.54186 \text{ \AA}$$

$$k = -10 \rightarrow 11$$

4216 unabhängige Reflexe

$$C(70.000^\circ) = 0.997$$

$$Tr_{\text{min}} = 0.5084$$

$$\Theta = 3.428 \rightarrow 73.668^\circ$$

$$l = -22 \rightarrow 20$$

3855 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$$Tr_{\text{max}} = 1.0000$$

Verfeinerung

4216 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2018/3

$$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0431$$

$$R_1(I) = 0.0456$$

$$\text{Goof}(F^2) = 1.073$$

0 Restraints

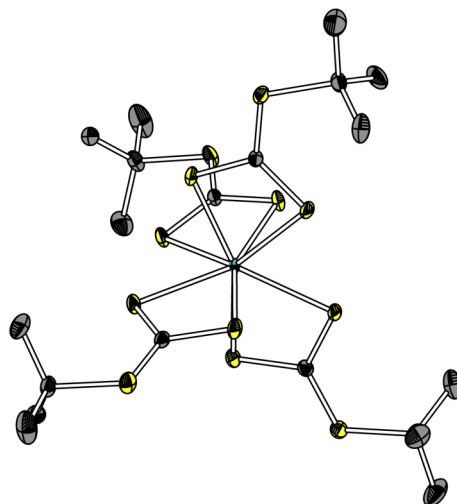
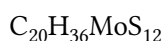
$$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.1197$$

$$wR_2(I) = 0.1215$$

$$\Delta D_{\text{max}} = 1.635 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$$

226 Parameter

$$\Delta D_{\text{min}} = -0.768 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$$

9. Molybdäntetrakis(*tert*-butyltrithiocarbonat) (43)**Kristalldaten**

$a = 20.7293(9) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 6664.5(7) \text{ \AA}^3$

$\rho_{\text{calc}} = 1.509 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

dunkelblaue Nadeln

$M = 757.15 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

$b = 20.7293(9) \text{ \AA}$

$\beta = 90^\circ$

$Z = 8$

$\mu = 1.157 \text{ mm}^{-1}$

$0.76 \times 0.23 \times 0.13 \text{ mm}^3$

Tetragonal, $I4_1/a$

$c = 15.5094(8) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 3120$

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER Quest D8

$T = 100(2) \text{ K}$

$h = -26 \rightarrow 28$

55358 gemessene Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0496$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$k = -28 \rightarrow 24$

4691 unabhängige Reflexe

$C(25.000^\circ) = 0.999$

$Tr_{\text{min}} = 0.6005$

$\Theta = 2.321 \rightarrow 24.887^\circ$

$l = -21 \rightarrow 21$

3758 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$Tr_{\text{max}} = 0.7459$

Verfeinerung

4691 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2018/3

$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0235$

$R_1(I) = 0.0373$

$\text{Goof}(F^2) = 1.022$

0 Restraints

$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.0513$

$wR_2(I) = 0.0561$

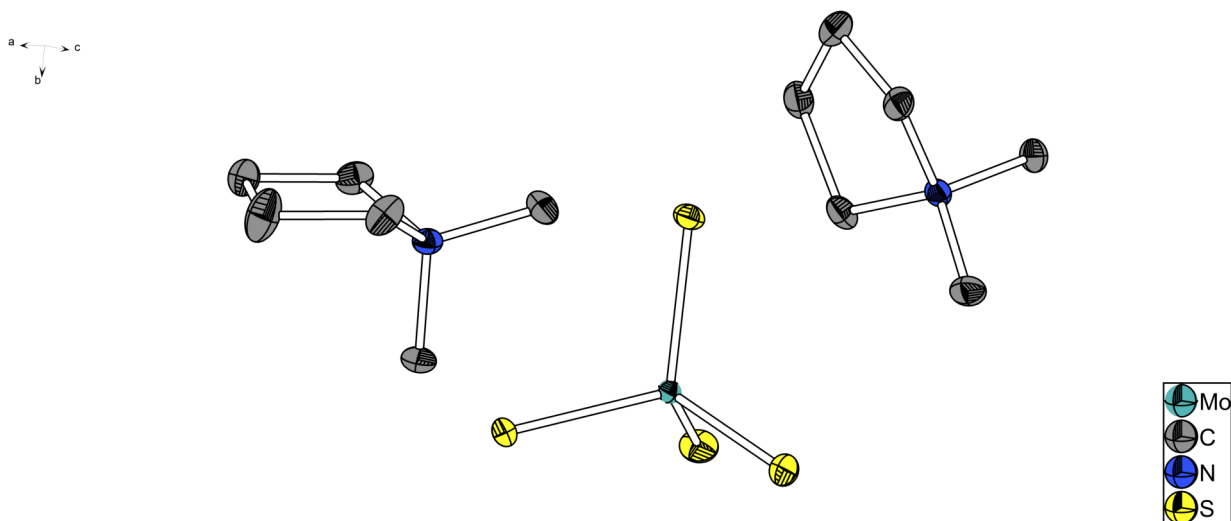
$\Delta D_{\text{max}} = 0.283 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

156 Parameter

$\Delta D_{\text{min}} = -0.438 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Anmerkung: Die Überprüfung mit PLATON schlägt als Alternative die Raumgruppe $P 4_2/n$ vor. Die Raumgruppe $I 4_1/a$ wurde von Dr. Klaus Harms bestätigt. Es sind schwache Reflexe für ungerade l in $I 4_1/a$ auf dem Beugungsmuster zu erkennen.

10. Bis(dimethylpyrrolidinium)tetrathiomolybdat (49)

**Kristalldaten** $2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}), (\text{MoS}_4)$ $a = 9.3043(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 1862.10(14) \text{ \AA}^3$ $\rho_{\text{calc}} = 1.514 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

rote Plättchen

 $M = 424.54 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ $b = 12.2374(5) \text{ \AA}$ $\beta = 101.217(2)^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 1.143 \text{ mm}^{-1}$ $0.31 \times 0.27 \times 0.18 \text{ mm}^3$ Monoklin, $P2_1/n$ $c = 16.6727(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 880$ **Datensammlung**

Diffraktometer: BRUKER Quest D8

 $T = 100(2) \text{ K}$ $h = -14 \rightarrow 13$

77477 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0262$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $k = -19 \rightarrow 18$

6907 unabhängige Reflexe

 $C(25.000^\circ) = 0.996$ $Tr_{\text{min}} = 0.6982$ $\Theta = 2.334 \rightarrow 33.591^\circ$ $l = -25 \rightarrow 25$ 6292 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $Tr_{\text{max}} = 0.7466$ **Verfeinerung**

6907 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2018/3

 $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0263$ $R_1(I) = 0.0319$ $\text{Goof}(F^2) = 1.125$

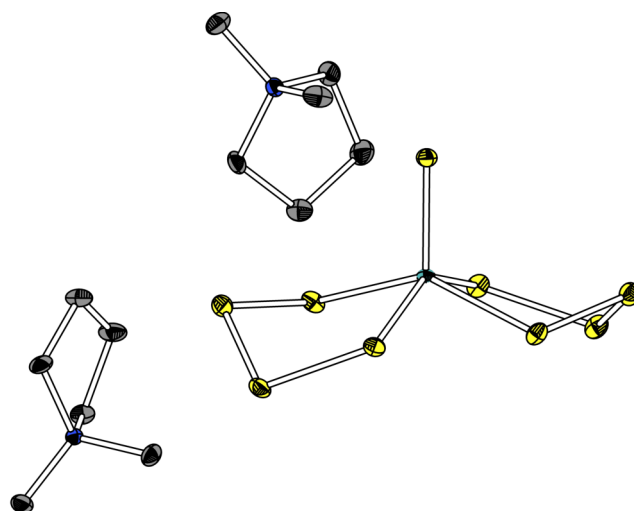
0 Restraints

 $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.0670$ $wR_2(I) = 0.0687$ $\Delta D_{\text{max}} = 0.858 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

176 Parameter

 $\Delta D_{\text{min}} = -0.898 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ *Anmerkung: Es wurden zwölf Störsignale mit OMIT unterdrückt.*

11. Bis(dimethylpyrrolidinium)bis(tetrasulfido)thiomolybdat (52)

**Kristalldaten** $2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}), (\text{MoS}_9)$ $a = 16.9975(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 2286.56(18) \text{ \AA}^3$ $\rho_{\text{calc}} = 1.699 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

rotbraune Plättchen

 $M = 424.54 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ $b = 8.2028(4) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 1.396 \text{ mm}^{-1}$ $0.26 \times 0.18 \times 0.10 \text{ mm}^3$ Orthorhombisch, $\text{Pca}2_1$ $c = 16.3997(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 1200$ **Datensammlung**

Diffraktometer: BRUKER Quest D8

 $T = 100(2) \text{ K}$ $h = -21 \rightarrow 24$

26520 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0218$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $k = -9 \rightarrow 12$

6480 unabhängige Reflexe

 $C(25.000^\circ) = 1.000$ $Tr_{\text{min}} = 0.6830$ $\Theta = 2.396 \rightarrow 32.324^\circ$ $l = -20 \rightarrow 24$ 6258 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $Tr_{\text{max}} = 0.7464$ **Verfeinerung**

6480 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2018/3

 $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0188$ $R_1(I) = 0.0207$ $\text{Goof}(F^2) = 1.104$

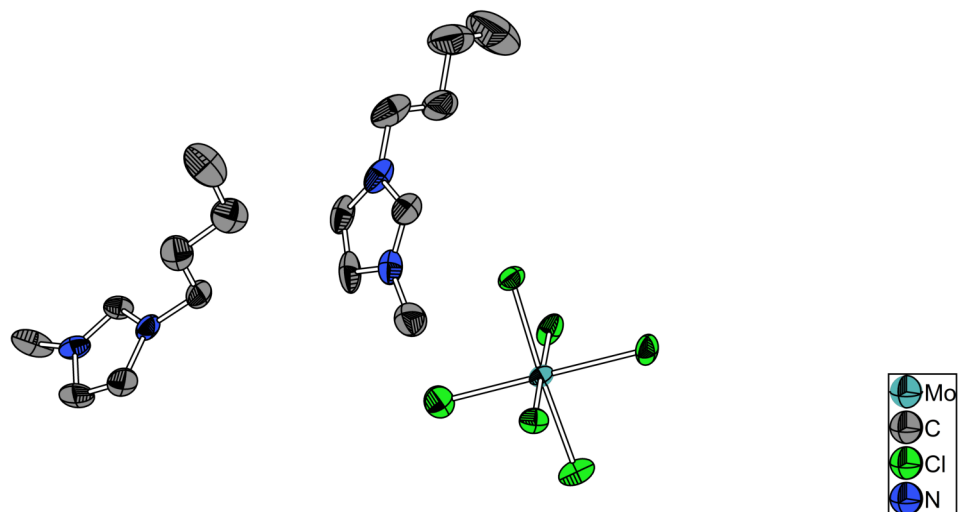
1 Restraints

 $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.0378$ $wR_2(I) = 0.0383$ $\Delta D_{\text{max}} = 0.417 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

222 Parameter

 $\Delta D_{\text{min}} = -0.745 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ *Anmerkung: Die Struktur wurde als meroedrischer Inversionszwilling (67/33%) verfeinert.*

12. Bis(butylmethylimidazolium)hexachloridomolybdat (56)

**Kristalldaten** $2 \cdot (\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2), (\text{MoCl}_6)$ $a = 9.1895(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 68.437(2)^\circ$ $V = 2125.3(2) \text{ \AA}^3$ $\rho_{\text{calc}} = 1.395 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

schwach gelbe Nadeln

 $M = 587.08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ $b = 14.9099(8) \text{ \AA}$ $\beta = 75.678(2)^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 1.038 \text{ mm}^{-1}$ $0.34 \times 0.17 \times 0.09 \text{ mm}^3$ Triklin, $P\bar{1}$ $c = 17.4538(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 76.129(2)^\circ$ $F(000) = 906$ **Datensammlung**

Diffraktometer: BRUKER Quest D8

 $T = 100(2) \text{ K}$ $h = -12 \rightarrow 12$

59048 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0619$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $k = -19 \rightarrow 19$

10123 unabhängige Reflexe

 $C(25.000^\circ) = 1.000$ $Tr_{\text{min}} = 0.6679$ $\Theta = 2.255 \rightarrow 27.911^\circ$ $l = -22 \rightarrow 22$ 7464 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $Tr_{\text{max}} = 0.7456$ **Verfeinerung**

10123 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2018/3

 $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0774$ $R_1(I) = 0.1085$ $\text{Goof}(F^2) = 1.090$

102 Restraints

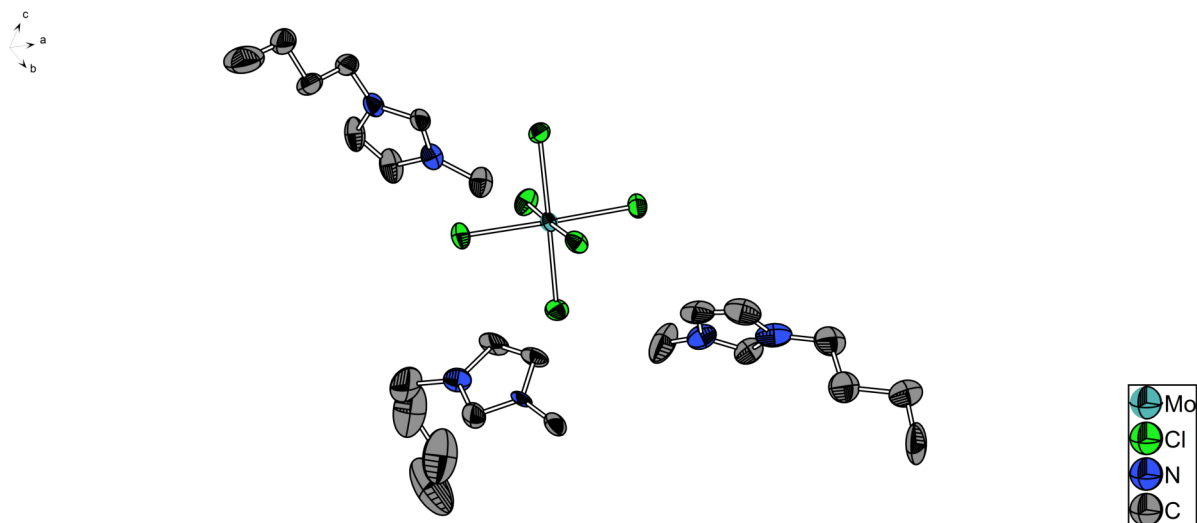
 $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.2348$ $wR_2(I) = 0.2548$ $\Delta D_{\text{max}} = 4.216 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

343 Parameter

 $\Delta D_{\text{min}} = -1.351 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Anmerkung: Ein Butylmethylimidazolium wurde mit den Restraints DFIX, SIMU und RIGU und den Constraints ISOR und EADP verfeinert.

13. Tris(butylmethylimidazolium)hexachloridomolybdat (57)

**Kristalldaten** $3 \cdot (\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2), (\text{MoCl}_6)$ $a = 20.0754(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 7085.4(5) \text{ \AA}^3$ $\rho_{\text{calc}} = 1.362 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

schwach pinke Plättchen

 $M = 726.30 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ $b = 16.1447(6) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $Z = 8$ $\mu = 0.846 \text{ mm}^{-1}$ $0.20 \times 0.18 \times 0.1 \text{ mm}^3$

Orthorhombisch, Pbca

 $c = 21.8609(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 3000$ **Datensammlung**

Diffraktometer: BRUKER Quest D8

 $T = 100(2) \text{ K}$ $h = -28 \rightarrow 28$

70307 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.1251$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $k = -21 \rightarrow 23$

9919 unabhängige Reflexe

 $C(25.000^\circ) = 0.999$ $Tr_{\text{min}} = 0.6763$ $\Theta = 2.389 \rightarrow 30.529^\circ$ $l = -25 \rightarrow 31$ 5231 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $Tr_{\text{max}} = 0.7461$ **Verfeinerung**

9919 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2018/3

 $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0889$ $R_1(I) = 0.1884$ $\text{Goof}(F^2) = 1.080$

291 Restraints

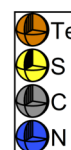
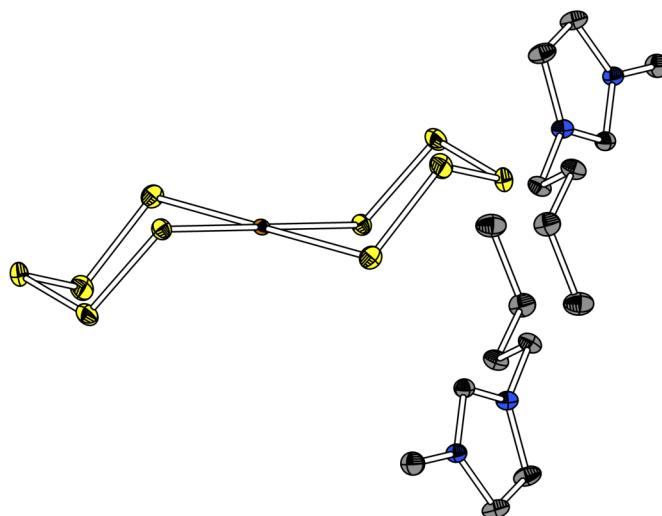
 $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.1528$ $wR_2(I) = 0.1815$ $\Delta D_{\text{max}} = 1.337 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

433 Parameter

 $\Delta D_{\text{min}} = -0.693 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Anmerkung: Ein Butylmethylimidazolium wurde fehlgeordnet (53/47%) verfeinert. Zur Verfeinerung des fehlgeordneten Butylmethylimidazolium wurden die Restraints SIMU und RIGU verwendet. Zwei Störsignale wurden mit OMIT unterdrückt.

14. Bis(butylmethylimidazolium)bis(pentasulfido)tellurat (59)

**Kristalldaten** $2 \cdot (\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2), (\text{TeS}_{10})$ $a = 8.8868(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 92.9250(10)^\circ$ $V = 705.29(5) \text{ \AA}^3$ $\rho_{\text{calc}} = 1.711 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

dunkelrote Plättchen

 $M = 726.64 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ $b = 9.6390(4) \text{ \AA}$ $\beta = 107.7480(10)^\circ$ $Z = 1$ $\mu = 1.809 \text{ mm}^{-1}$ $0.27 \times 0.25 \times 0.18 \text{ mm}^3$ Triklin, $P\bar{1}$ $c = 9.7076(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 114.5160(10)^\circ$ $F(000) = 366$ **Datensammlung**

Diffraktometer: BRUKER Quest D8

 $T = 110(2) \text{ K}$ $h = -15 \rightarrow 15$

37746 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0250$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $k = -16 \rightarrow 16$

7447 unabhängige Reflexe

 $C(25.000^\circ) = 0.998$ $Tr_{\text{min}} = 0.6723$ $\Theta = 2.373 \rightarrow 38.204^\circ$ $l = -16 \rightarrow 16$ 6868 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $Tr_{\text{max}} = 0.7475$ **Verfeinerung**

7447 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2018/3

 $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0214$ $R_1(I) = 0.0260$ $\text{Goof}(F^2) = 1.088$

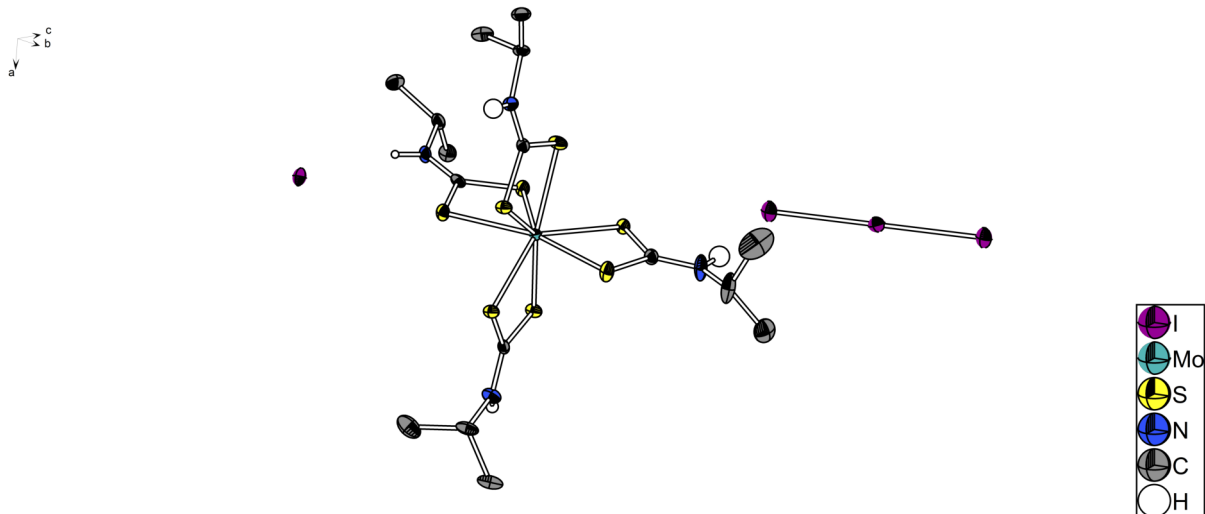
0 Restraints

 $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.0495$ $wR_2(I) = 0.0509$ $\Delta D_{\text{max}} = 0.753 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

144 Parameter

 $\Delta D_{\text{min}} = -0.949 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

15. Molybdäntetrakis(iso-propyldithiocarbamat)iodid/triodid (47)

**Kristalldaten** $(C_{16}H_{32}MoN_4S_8) \cdot 0.5(I_3/I)$ $a = 12.6615(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 6241.0(5) \text{ \AA}^3$ $\rho_{calc} = 1.887 \frac{g}{cm^3}$

rotbraune Plättchen

 $M = 886.67 \frac{g}{mol}$ $b = 12.1750(5) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $Z = 8$ $\mu = 2.948 \text{ mm}^{-1}$ $0.18 \times 0.15 \times 0.13 \text{ mm}^3$

Orthorhombisch, P bcn

 $c = 40.4853(18) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 3456$ **Datensammlung**

Diffraktometer: BRUKER Quest D8

 $T = 100(2) \text{ K}$ $h = -14 \rightarrow 14$

55319 gemessene Reflexe

 $R_{int} = 0.0371$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $k = -14 \rightarrow 14$

5424 unabhängige Reflexe

 $C(24.887^\circ) = 0.999$ $Tr_{min} = 0.6706$ $\Theta = 2.321 \rightarrow 24.887^\circ$ $l = -47 \rightarrow 47$ 6868 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $Tr_{max} = 0.7451$ **Verfeinerung**

5424 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2018/3

 $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0307$ $R_1(I) = 0.0373$ $Goof(F^2) = 1.239$

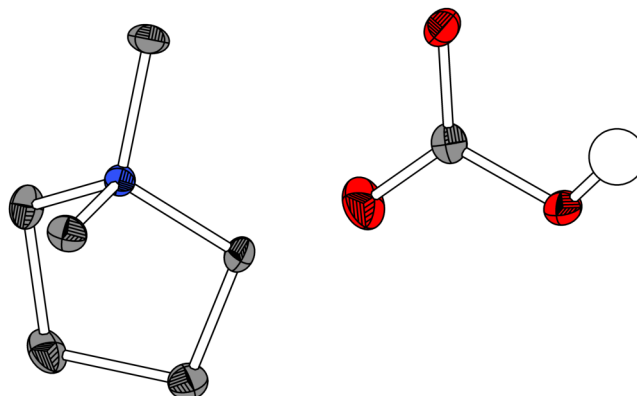
0 Restraints

 $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.0520$ $wR_2(I) = 0.0533$ $\Delta D_{max} = 0.788 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

306 Parameter

 $\Delta D_{min} = -0.878 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

16. Dimethylpyrrolidiniumhydrogencarbonat (23)

**Kristalldaten** $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}), (\text{CHO}_3)$ $a = 6.5880(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 827.08(6) \text{ \AA}^3$ $\rho_{\text{calc}} = 1.295 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

schwach braune Nadeln

 $M = 161.20 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ $b = 13.9080(5) \text{ \AA}$ $\beta = 101.755(2)^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 0.100 \text{ mm}^{-1}$ $0.21 \times 0.09 \times 0.09 \text{ mm}^3$ Monoklin, $P 2_1/n$ $c = 9.2201(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 352$ **Datensammlung**

Diffraktometer: BRUKER Quest D8

 $T = 100(2) \text{ K}$ $h = -9 \rightarrow 9$

21558 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0522$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $k = -19 \rightarrow 19$

2506 unabhängige Reflexe

 $C(25.000^\circ) = 1.000$ $Tr_{\text{min}} = 0.7182$ $\Theta = 2.690 \rightarrow 30.407^\circ$ $l = -13 \rightarrow 13$ 1951 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $Tr_{\text{max}} = 0.7460$ **Verfeinerung**

2506 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2018/3

 $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0469$ $R_1(I) = 0.0700$ $\text{Goof}(F^2) = 1.099$

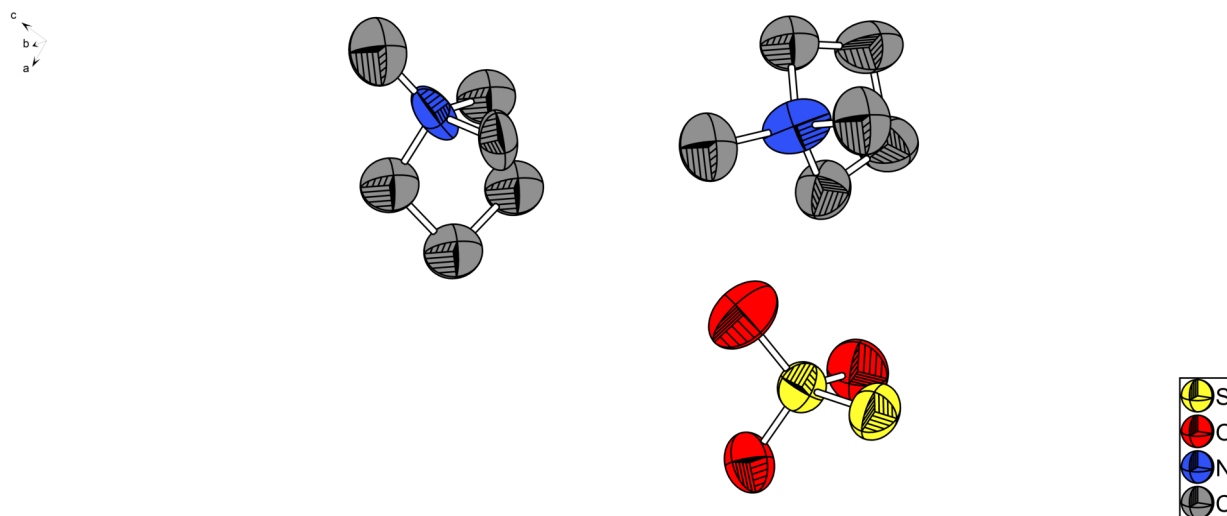
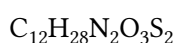
0 Restraints

 $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.1076$ $wR_2(I) = 0.1164$ $\Delta D_{\text{max}} = 0.257 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

106 Parameter

 $\Delta D_{\text{min}} = -0.288 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

17. Bis(dimethylpyrrolidinium)thiosulfat (63)

**Kristalldaten**

$a = 11.868(4) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 1566.1(9) \text{ \AA}^3$

$\rho_{\text{calc}} = 1.325 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

farblose Nadeln

$M = 312.48 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

$b = 11.390(4) \text{ \AA}$

$\beta = 90^\circ$

$Z = 4$

$\mu = 0.346 \text{ mm}^{-1}$

$0.19 \times 0.16 \times 0.13 \text{ mm}^3$

orthorhombisch, $Pca\ 2_1$

$c = 11.586(3) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 680$

Datensammlung

Diffraktometer: STOE Stadivari

$T = 100(2) \text{ K}$

$h = -14 \rightarrow 14$

12725 gemessene Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0812$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

$\lambda = 1.54186 \text{ \AA}$

$k = -13 \rightarrow 13$

1917 unabhängige Reflexe

$C(25.025^\circ) = 1.000$

$Tr_{\text{min}} = 0.1975$

$\Theta = 1.788 \rightarrow 25.025^\circ$

$l = -6 \rightarrow 13$

1408 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$Tr_{\text{max}} = 1.0000$

Verfeinerung

1917 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2008

$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.1066$

$R_1(I) = 0.1313$

$\text{Goof}(F^2) = 1.903$

20 Restraints

$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.2661$

$wR_2(I) = 0.2798$

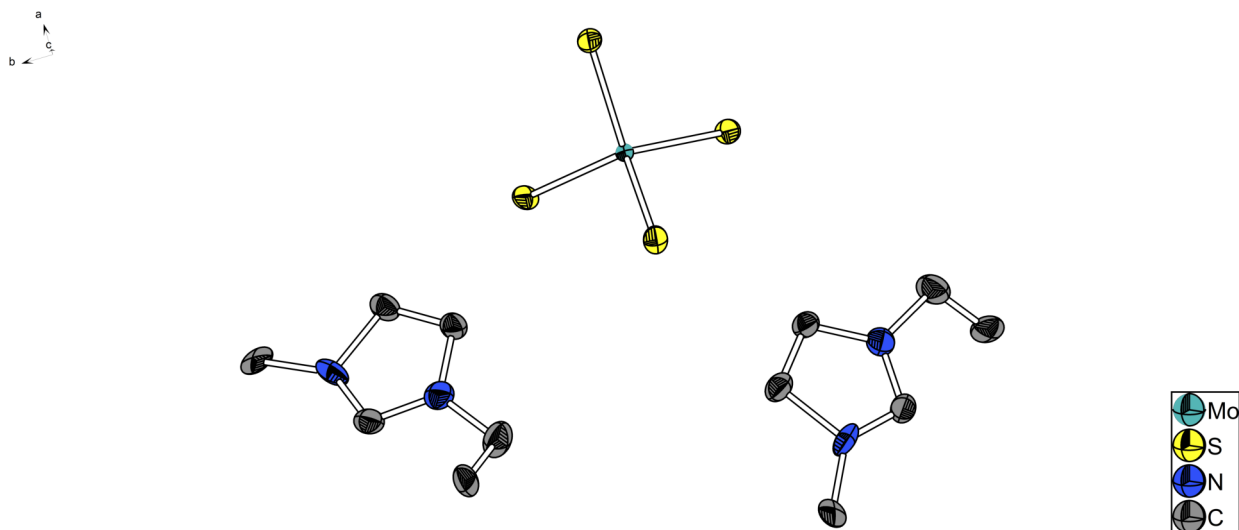
$\Delta D_{\text{max}} = 1.287 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

176 Parameter

$\Delta D_{\text{min}} = -0.389 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Anmerkung: Ein Dimethylpyrrolidinium-Kation wurde fehlgeordnet verfeinert (61/39%). Es wurden die Restraints SADI und das Constraint EADP zur Verfeinerung verwendet.

18. Bis-Ethylmethylimidazoliumtetrathiomolybdat (50)

**Kristalldaten** $2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2), (\text{MoS}_4)$ $a = 14.1927(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 3748.4(3) \text{ \AA}^3$ $\rho_{\text{calc}} = 1.582 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

rote Plättchen

 $M = 446.51 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ $b = 14.1927(5) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $Z = 12$ $\mu = 1.144 \text{ mm}^{-1}$ $0.47 \times 0.22 \times 0.16 \text{ mm}^3$ Tetragonal, $I 4_1/a$ $c = 18.6086(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 1824$ **Datensammlung**

Diffraktometer: BRUKER Quest D8

 $T = 100(2) \text{ K}$ $h = -22 \rightarrow 24$

53606 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0326$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $k = -22 \rightarrow 24$

4788 unabhängige Reflexe

 $C(25.000^\circ) = 0.999$ $Tr_{\text{min}} = 0.6557$ $\Theta = 2.870 \rightarrow 37.069^\circ$ $l = -31 \rightarrow 31$ 3806 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $Tr_{\text{max}} = 0.7473$ **Verfeinerung**

4788 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2018/3

 $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0282$ $R_1(I) = 0.0417$ $\text{Goof}(F^2) = 1.047$

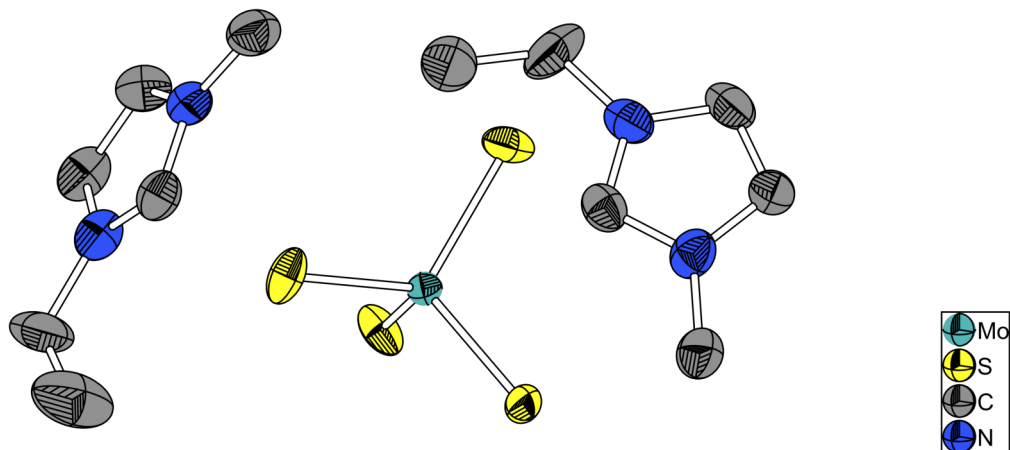
102 Restraints

 $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.0564$ $wR_2(I) = 0.0612$ $\Delta D_{\text{max}} = 0.969 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

172 Parameter

 $\Delta D_{\text{min}} = -0.727 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ *Anmerkung: Ethylmethylimidazolium wurde fehlgeordnet (83/17%) verfeinert.*

19. Bis-Ethylmethyylimidazoliumtetrathiomolybdat (50)

**Kristalldaten** $2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2), (\text{MoS}_4)$ $a = 14.1952(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 3754.1(3) \text{ \AA}^3$ $\rho_{\text{calc}} = 1.580 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

rote Plättchen

 $M = 446.51 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ $b = 14.1952(5) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $Z = 8$ $\mu = 1.142 \text{ mm}^{-1}$ $0.1 \times 0.09 \times 0.08 \text{ mm}^3$ Tetragonal, $I 4_1/a$ $c = 18.6305(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 1824$ **Datensammlung**

Diffraktometer: STOE Stadivari

 $T = 100(2) \text{ K}$ $h = -17 \rightarrow 12$

9187 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0515$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $\lambda = 1.54186 \text{ \AA}$ $k = -15 \rightarrow 17$

1887 unabhängige Reflexe

 $C(26.344^\circ) = 0.986$ $Tr_{\text{min}} = 0.5026$ $\Theta = 1.804 \rightarrow 26.344^\circ$ $l = -23 \rightarrow 15$ 1339 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $Tr_{\text{max}} = 1.0000$ **Verfeinerung**

1887 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2018/3

 $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0452$ $R_1(I) = 0.0599$ $\text{Goof}(F^2) = 0.943$

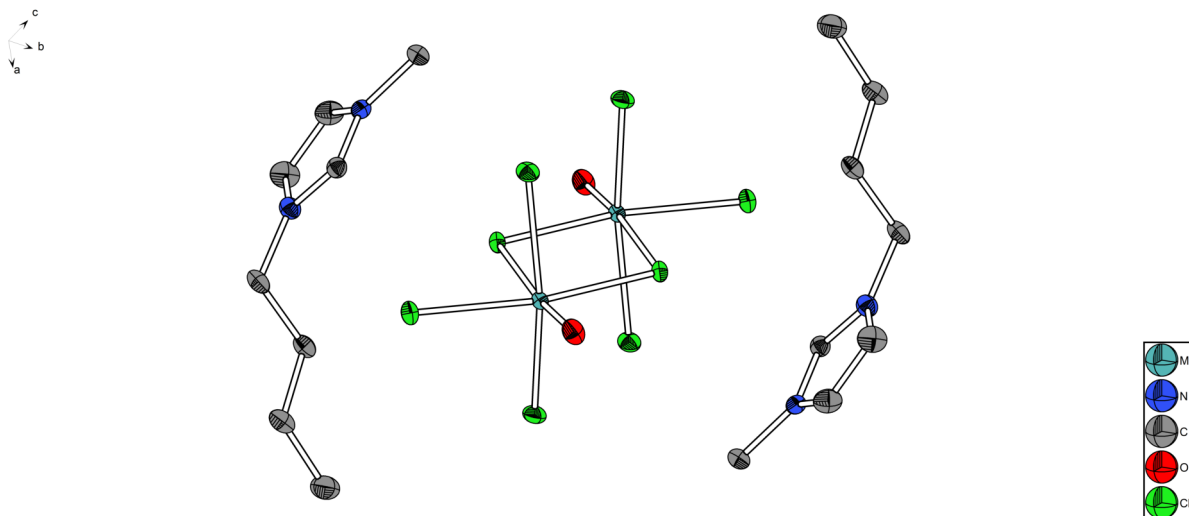
0 Restraints

 $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.1197$ $wR_2(I) = 0.1262$ $\Delta D_{\text{max}} = 0.958 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

98 Parameter

 $\Delta D_{\text{min}} = -0.797 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

20. Butylmethylimidazoliumtetrachloridoxomolybdat (58)

**Kristalldaten** $(C_8H_{15}N_2), (MoOCl_4)$ $a = 8.7715(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 1433.15(19) \text{ \AA}^3$ $\rho_{calc} = 1.821 \frac{g}{cm^3}$

grüne Nadeln

 $M = 392.96 \frac{g}{mol}$ $b = 9.1851(6) \text{ \AA}$ $\beta = 101.714(3)^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 1.821 \text{ mm}^{-1}$ $0.32 \times 0.21 \times 0.14 \text{ mm}^3$ Monoklin, $P 2_1/n$ $c = 18.1666(14) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 780$ **Datensammlung**

Diffraktometer: BRUKER Quest D8

 $T = 100(2) \text{ K}$ $h = -12 \rightarrow 12$

27358 gemessene Reflexe

 $R_{int} = 0.0287$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $k = -12 \rightarrow 12$

3860 unabhängige Reflexe

 $C(25.000^\circ) = 1.000$ $Tr_{min} = 0.6726$ $\Theta = 2.290 \rightarrow 29.169^\circ$ $l = -24 \rightarrow 24$ 3480 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $Tr_{max} = 0.7458$ **Verfeinerung**

3860 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2018/3

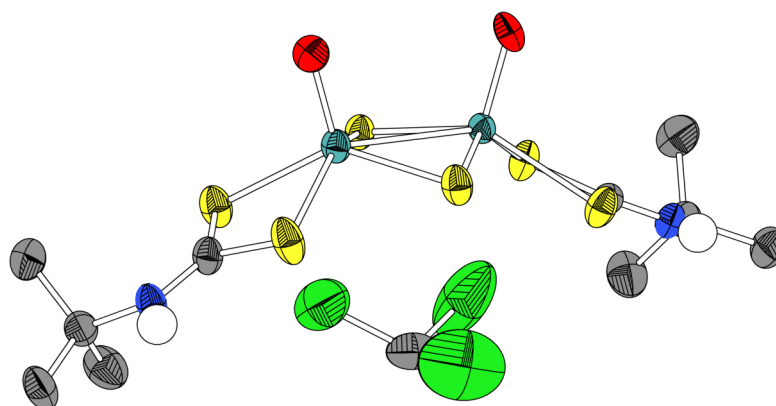
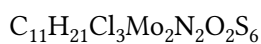
 $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0195$ $R_1(I) = 0.0250$ $Goof(F^2) = 1.103$

0 Restraints

 $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.0398$ $wR_2(I) = 0.0411$ $\Delta D_{max} = 0.367 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

147 Parameter

 $\Delta D_{min} = -0.528 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

21. Di- μ -sulfido-bis(oxidomolybdän-*tert*-butyldithiocarbamat)**Kristalldaten**

$a = 9.3965(4) \text{ \AA}$

$\alpha = 62.9290(10)^\circ$

$V = 1263.93(9) \text{ \AA}^3$

$\rho_{\text{calc}} = 1.849 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

dunkelrote Nadeln

$M = 703.89 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

$b = 12.3698(5) \text{ \AA}$

$\beta = 76.0080(10)^\circ$

$Z = 2$

$\mu = 1.850 \text{ mm}^{-1}$

$0.76 \times 0.23 \times 0.13 \text{ mm}^3$

Triklin, $P\bar{1}$

$c = 12.8379(5) \text{ \AA}$

$\gamma = 73.7070(10)^\circ$

$F(000) = 3120$

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER Quest D8

$T = 230(2) \text{ K}$

$h = -11 \rightarrow 11$

29558 gemessene Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0242$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$k = -15 \rightarrow 15$

5151 unabhängige Reflexe

$C(25.000^\circ) = 1.000$

$Tr_{\text{min}} = 0.6568$

$\Theta = 2.279 \rightarrow 26.371^\circ$

$l = -16 \rightarrow 16$

4656 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$Tr_{\text{max}} = 0.7467$

Verfeinerung

5151 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2018/3

$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0324$

$R_1(I) = 0.0371$

$\text{Goof}(F^2) = 1.026$

18 Restraints

$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.0856$

$wR_2(I) = 0.0887$

$\Delta D_{\text{max}} = 1.32 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

249 Parameter

$\Delta D_{\text{min}} = -0.97 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Anmerkung: Es wurde das Constraint ISOR zur Verfeinerung verwendet.

VIII. Bibliography

- [1] D. R. MacFarlane, K. R. Seddon, *Australian Journal of Chemistry* **2007**, *60*, 3–5, DOI doi : 10 . 1071 / CH06478.
- [2] J. D. Holbrey, R. D. Rogers, R. A. Mantz, P. C. Trulove, V. A. Cocalia, A. E. Visser, J. L. Anderson, J. L. Anthony, J. F. Brennecke, E. J. Maginn, T. Welton, R. A. Mantz in *Ionic Liquids in Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd, **2008**, Chapter 3, pp. 57–174, DOI 10 . 1002 / 9783527621194 . ch3.
- [3] A. Paiva, R. Craveiro, I. Aroso, M. Martins, R. L. Reis, A. R. C. Duarte, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **2014**, *2*, 1063–1071, DOI 10 . 1021 / sc500096j.
- [4] F. Pena-Pereira, J. Namieśnik, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 1784–1800, DOI 10 . 1002 / cssc . 201301192.
- [5] P. Walden, *Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de St.-Pétersbourg*. **1914**, *8*, 405–422.
- [6] F. H. Hurley, T. P. Wier, *Journal of The Electrochemical Society* **1951**, *98*, 207–212, DOI 10 . 1149 / 1 . 2778133.
- [7] J. Robinson, R. A. Osteryoung, *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101*, 323–327, DOI 10 . 1021 / ja00496a008.
- [8] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorganic Chemistry* **1982**, *21*, 1263–1264, DOI 10 . 1021 / ic00133a078.
- [9] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *Journal of the Chemical Society Chemical Communications* **1992**, 965–967, DOI 10 . 1039 / c39920000965.
- [10] K. Seddon, *Green Chemistry* **1999**, *1*, G58–G59, DOI 10 . 1039 / gc990g58.
- [11] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 123–150, DOI 10 . 1039 / B006677J.
- [12] K. Dong, X. Liu, H. Dong, X. Zhang, S. Zhang, *Chemical Reviews* **2017**, *117*, 6636–6695, DOI 10 . 1021 / acs . chemrev . 6b00776.
- [13] A. J. Carmichael, K. R. Seddon, *Journal of Physical Organic Chemistry* **2000**, *13*, 591–595, DOI 10 . 1002 / 1099 - 1395 (200010) 13 : 10 < 591 : : AID - POC305 > 3 . 0 . CO ; 2 - 2.
- [14] S. Mallakpour, M. Dinari in *Green Solvents II: Properties and Applications of Ionic Liquids*, **2012**, Chapter 1, pp. 1–32, DOI 10 . 1007 / 978 - 94 - 007 - 2891 - 2 _ 1.

-
- [15] Z. Lei, B. Chen, Y.-M. Koo, D. R. MacFarlane, *Chemical Reviews* **2017**, *117*, 6633–6635, DOI 10.1021/acs.chemrev.7b00246.
- [16] M. J. Earle, J. M. Esperança, M. A. Gilea, J. N. Lopes, L. P. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature* **2006**, *439*, 831–834, DOI 10.1038/nature04451.
- [17] D. M. Fox, W. H. Awad, J. W. Gilman, P. H. Maupin, H. C. De Long, P. C. Trulove, *Green Chemistry* **2003**, *5*, 724–727, DOI 10.1039/b308444b.
- [18] L. H. Finger, F. Wohde, E. I. Grigoryev, A. K. Hansmann, R. Berger, B. Roling, J. Sundermeyer, *Chemical Communications* **2015**, *51*, 16169–16172, DOI 10.1039/c5cc06224a.
- [19] M. Yoshizawa, W. Xu, C. A. Angell, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 15411–15419, DOI 10.1021/ja035783d.
- [20] M. Horikawa, N. Akai, A. Kawai, K. Shibuya, *Journal of Physical Chemistry A* **2014**, *118*, 3280–3287, DOI 10.1021/jp501784w.
- [21] L. H. Finger, B. Scheibe, J. Sundermeyer, Low Temperature Synthesis of MoS₂ from Tetrathiomolybdate and Sulfide Ionic Liquids, Materialforschungstag Marburg, **2015**.
- [22] R. Giernoth, *Angewandte Chemie - International Edition* **2010**, *49*, 2834–2839, DOI 10.1002/anie.200905981.
- [23] J. H. Davis, Jr., *Chemistry Letters* **2004**, *33*, 1072–1077, DOI 10.1246/cl.2004.1072.
- [24] A. Riisager, P. Wasserscheid, R. Van Hal, R. Fehrmann, *Journal of Catalysis* **2003**, *219*, 452–455, DOI 10.1016/S0021-9517(03)00223-9.
- [25] M. J. Schneider, M. Haumann, M. Stricker, J. Sundermeyer, P. Wasserscheid, *Journal of Catalysis* **2014**, *309*, 71–78, DOI 10.1016/j.jcat.2013.08.029.
- [26] D. Y. Oh, Y. J. Nam, K. H. Park, S. H. Jung, K. T. Kim, A. R. Ha, Y. S. Jung, *Advanced Energy Materials* **2019**, *9*, 1802927, DOI 10.1002/aenm.201802927.
- [27] G. Zhu, M. Angell, C. J. Pan, M. C. Lin, H. Chen, C. J. Huang, J. Lin, A. J. Achazi, P. Kaghazchi, B. J. Hwang, H. Dai, *RSC Advances* **2019**, *9*, 11322–11330, DOI 10.1039/C9RA00765B.
- [28] R. E. Del Sesto, T. M. McCleskey, A. K. Burrell, G. A. Baker, J. D. Thompson, B. L. Scott, J. S. Wilkes, P. Williams, *Chemical Communications* **2002**, *8*, 447–449, DOI 10.1039/b711189d.
- [29] M. Okuno, H. O. Hamaguchi, S. Hayashi, *Applied Physics Letters* **2006**, *89*, 1–3, DOI 10.1063/1.2353808.
- [30] B. Mallick, B. Balke, C. Felser, A.-V. Mudring, *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 7747–7750, DOI 10.1002/ange.200802390.
- [31] M. D. Soutullo, C. I. Odom, B. F. Wicker, C. N. Henderson, A. C. Stenson, J. H. Davis, *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 3581–3583, DOI 10.1021/cm0705690.
-

-
- [32] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, R. P. Swatloski, G. A. Broker, W. R. Pitner, K. R. Seddon, R. D. Rogers, *Green Chemistry* **2002**, 4, 407–413, DOI 10.1039/b204469b.
- [33] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorganic Chemistry* **1996**, 35, 1168–1178, DOI 10.1021/ic951325x.
- [34] J. Fuller, R. T. Carlin, *ECS Proceedings Volumes* **1998**, 1998-11, 227–230, DOI 10.1149/199811.0227pv.
- [35] J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **1998**, 1765–1766, DOI 10.1039/A803999B.
- [36] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2001**, 3, 5192–5200, DOI 10.1039/b106900d.
- [37] M. Picquet, D. Poinso, S. Stutzmann, I. Tkatchenko, I. Tommasi, P. Wasserscheid, *Topics in Catalysis* **2004**, 29, 139–143, DOI 10.1023/B:TOCA.0000029796.11969.ec.
- [38] M. Fabris, V. Luchini, M. Noè, A. Perosa, M. Selva, *Chemistry - A European Journal* **2009**, 15, 12273–12282, DOI 10.1002/chem.200901891.
- [39] M. Smiglak, C. C. Hines, R. D. Rogers, *Green Chemistry* **2010**, 12, 491–501, DOI 10.1039/b920003g.
- [40] M. Lissel, S. Schmidt, B. Neumann, *Synthesis* **1986**, 05, 382–383, DOI 10.1055/s-1986-31642.
- [41] S. MORI, K. IDA, M. UE, *US 4892944* **1990**.
- [42] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, I. Tkatchenko, E. Bouajila, O. Walter, I. Tommasi, R. D. Rogers, *Chemical Communications* **2003**, 9, 28–29, DOI 10.1039/b211519k.
- [43] N. Kuhn, M. Steimann, G. Weyers, *Zeitschrift für Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences* **1999**, 54b, 427–433.
- [44] S. T. Handy, M. Okello, *The Journal of Organic Chemistry* **2005**, 70, 1915–1918, DOI 10.1021/jo0480850.
- [45] P. Aydogan Gokturk, S. E. Donmez, B. Ulgut, Y. E. Türkmen, S. Suzer, *New Journal of Chemistry* **2017**, 41, 10299–10304, DOI 10.1039/c7nj01996c.
- [46] J. D. Holbrey, R. D. Rogers, S. S. Shukla, C. D. Wilfred, *Green Chem.* **2010**, 12, 407–413, DOI 10.1039/B918713H.
- [47] M. Delepine, *Comptes rendus de l'Académie des sciences* **1907**, 144, 1125–1127.
- [48] V. Hahnkamm, G. Kiel, G. Gattow, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1969**, 368, 127–132, DOI 10.1002/zaac.19693680304.
- [49] G. Gattow, V. Hahnkamm, *Angewandte Chemie* **1966**, 78, 334, DOI 10.1002/ange.19660780609.
-

-
- [50] G. Gattow, V. Hahnkamm, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1969**, 364, 161–176, DOI 10.1002/zaac.19693640307.
- [51] D. Craig, A. E. Juve, W. L. Davidson, W. L. Semon, D. C. Hay, *Journal of Polymer Science* **1952**, 8, 321–335, DOI 10.1002/pol.1952.120080306.
- [52] R. Gerner, G. Kiel, G. Gattow, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1985**, 523, 76–88, DOI 10.1002/zaac.19855230411.
- [53] R. Gerner, G. Gattow, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1985**, 526, 122–132, DOI 10.1002/zaac.19855260715.
- [54] A. W. Hofmann, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1868**, 1, 25–28, DOI 10.1002/cber.18680010111.
- [55] S. Kanchi, P. Singh, K. Bisetty, *Arabian Journal of Chemistry* **2014**, 7, 11–25, DOI 10.1016/j.arabjc.2013.04.026.
- [56] D. J. Halls, *Microchimica Acta* **1969**, 57, 62–77, DOI 10.1007/BF01216666.
- [57] G. Heideman, R. N. Datta, J. W. M. Noordermeer, B. van Baarle, *Rubber Chemistry and Technology* **2011**, 77, 512–541, DOI 10.5254/1.3547834.
- [58] N. Azrin, R. Sisson, R. Meyers, M. Godley, *Journal of Behavior Therapy and Experimental Psychiatry* **1982**, 13, 105–112, DOI 10.1016/0005-7916(82)90050-7.
- [59] R. Schubart, *Dithiocarbamic Acid and Derivatives in Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, (Eds.: H. J. Arpe, W. Gerhartz, F. Ullmann), VCH, **2000**, pp. 495–522, DOI 10.1002/14356007.a09_001.
- [60] A. Vashurin, Y. Marfin, I. Tarasyuk, I. Kuzmin, S. Znoyko, A. Goncharenko, E. Rumyantsev, *Applied Organometallic Chemistry* **2018**, 32, e4482, DOI 10.1002/aoc.4482.
- [61] S. Samanta, S. Ray, A. B. Ghosh, P. Biswas, *RSC Advances* **2016**, 6, 39356–39363, DOI 10.1039/C6RA01509C.
- [62] T. T. Li, X. H. Song, M. S. Wang, N. Ma, *RSC Advances* **2014**, 4, 40054–40060, DOI 10.1039/c4ra04628e.
- [63] J. Nath, H. Ghosh, M. Yella, B. K. Patel, *European Journal of Organic Chemistry* **2009**, 1849–1851, DOI 10.1002/ejoc.200801270.
- [64] V. Hahnkamm, G. Kiel, G. Gattow, *Naturwissenschaften* **1969**, 56, 87.
- [65] K. Nakamoto, J. Fujita, R. A. Condrate, Y. Morimoto, *The Journal of Chemical Physics* **1963**, 39, 423–427, DOI 10.1063/1.1734264.
- [66] C. L. Teske, W. Bensch, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2010**, 636, 356–362, DOI 10.1002/zaac.200900378.
-

- [67] C. L. Teske, W. Bensch, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2011**, 637, 406–414, DOI 10.1002/zaac.201000365.
- [68] C. L. Teske, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2013**, 639, 2767–2773, DOI 10.1002/zaac.201300321.
- [69] C. L. Teske, W. Bensch, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2012**, 638, 2093–2097, DOI 10.1002/zaac.201200128.
- [70] C. L. Teske, W. Bensch, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2014**, 640, 1648–1653, DOI 10.1002/zaac.201400072.
- [71] C. L. Teske, W. Bensch, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2015**, 641, 1031–1035, DOI 10.1002/zaac.201500086.
- [72] C. L. Teske, H. Reinsch, H. Terraschke, W. Bensch, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2017**, 643, 466–470, DOI 10.1002/zaac.201600425.
- [73] A. K. Malik, W. Faubel, *Pesticide Science* **1999**, 55, 965–970, DOI 10.1002/(SICI)1096-9063(199910)55:10<965::AID-PS59>3.0.CO;2-7.
- [74] G. Hogarth, *Transition Metal Dithiocarbamates: 1978–2003 in Progress in Inorganic Chemistry*, (Ed.: K. D. Karlin), **2005**, pp. 71–561, DOI doi:10.1002/0471725587.ch2.
- [75] D. C. Bradley, M. H. Gitlitz, *Chemical Communications (London)* **1965**, 289a–289a, DOI 10.1039/C1965000289A.
- [76] P. J. Heard, *Main Group Dithiocarbamate Complexes in Progress in Inorganic Chemistry*, (Ed.: K. D. Karlin), **2005**, pp. 1–69, DOI 10.1002/0471725587.ch1.
- [77] C. A. Stewart, D. A. Dickie, Y. Tang, R. A. Kemp, *Inorganica Chimica Acta* **2011**, 376, 73–79, DOI 10.1016/j.ica.2011.05.036.
- [78] E. Román, D. Catheline, D. Astruc, *Journal of Organometallic Chemistry* **1982**, 236, 229–236, DOI 10.1016/S0022-328X(00)87078-3.
- [79] A. C. Lane, M. V. Vollmer, C. H. Laber, D. Y. Melgarejo, G. M. Chiarella, J. P. Fackler, X. Yang, G. A. Baker, J. R. Walensky, *Inorganic Chemistry* **2014**, 53, 11357–11366, DOI 10.1021/ic501694d.
- [80] F. Bonati, R. Ugo, *Journal of Organometallic Chemistry* **1967**, 10, 257–268, DOI 10.1016/S0022-328X(00)93085-7.
- [81] S. Bhattacharya, N. Seth, D. K. Srivastava, V. D. Gupta, H. Nöth, M. Thomann-Albach, *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* **1996**, 2815–2820, DOI 10.1039/DT9960002815.
- [82] K.-B. Shiu, S.-T. Lin, S.-M. Peng, M.-C. Cheng, *Inorganica Chimica Acta* **1995**, 229, 153–163, DOI 10.1016/0020-1693(94)04240-V.

-
- [83] C. G. Young, S. A. Roberts, J. H. Enemark, *Inorganic Chemistry* **1986**, 25, 3667–3671, DOI 10.1021/ic00240a029.
- [84] C. G. Young, S. A. Roberts, J. H. Enemark, *Inorganica Chimica Acta* **1986**, 114, L7–L8, DOI 10.1016/S0020-1693(00)84576-4.
- [85] J. Noordik, *Cryst. Struct. Comm.* **1973**, 2, 81–84.
- [86] F. Foghieri, C. Preti, L. Tassi, G. Tosi, *Polyhedron* **1988**, 7, 1231–1237, DOI 10.1016/S0277-5387(00)81217-6.
- [87] S. Sakai, T. Fujinami, T. Aizawa, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2006**, 48, 2981–2982, DOI 10.1246/bcsj.48.2981.
- [88] G. Błotny, *Liebigs Annalen der Chemie* **1982**, 1982, 1927–1932, DOI 10.1002/jlac.198219821015.
- [89] N. Bernadette Kuotsu, L. Jamir, T. Phucho, U. Bora Sinha, *Acta Chimica Slovenica* **2017**, 832–841, DOI 10.17344/acsi.2017.3342.
- [90] Z. Fu, W. Yuan, N. Chen, Z. Yang, J. Xu, *Green Chemistry* **2018**, 20, 4484–4491, DOI 10.1039/C8GC02261E.
- [91] Ł. Janczewski, A. Gajda, T. Gajda, *European Journal of Organic Chemistry* **2019**, 2019, 2528–2532, DOI 10.1002/ejoc.201900105.
- [92] M. Tanc, F. Carta, A. Scozzafava, C. T. Supuran, *ACS Medicinal Chemistry Letters* **2015**, 6, 292–295, DOI 10.1021/ml500470b.
- [93] Y. Ding, Z. Yang, W. Ge, B. Kuang, J. Xu, J. Yang, Y. Chen, Q. Zhang, *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry* **2018**, 33, 1376–1391, DOI 10.1080/14756366.2018.1490734.
- [94] D. Hörner, G. Gattow, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1978**, 442, 204–212, DOI 10.1002/zaac.19784420126.
- [95] D. Hörner, G. Gattow, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1978**, 442, 195–203, DOI 10.1002/zaac.19784420125.
- [96] D. Hörner, G. Gattow, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1978**, 440, 246–252, DOI 10.1002/zaac.19784400126.
- [97] G. Corazza, C. Pelizzi, *Inorganica Chimica Acta* **1970**, 4, 618–620, DOI 10.1016/S0020-1693(00)93363-2.
- [98] P. Vella, J. Zubieta, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1978**, 40, 613–624, DOI 10.1016/0022-1902(78)80376-5.
- [99] J. Hyde, J. Zubieta, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1977**, 39, 289–296, DOI 10.1016/0022-1902(77)80016-X.
-

-
- [100] D. A. Smith, H. O. Finklea, V. R. Ott, F. A. Schultz, J. W. McDonald, *Inorganic Chemistry* **1982**, 21, 3825–3830, DOI 10.1021/ic00140a045.
- [101] K. Hanewald, G. Gattow, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1980**, 471, 165–174, DOI 10.1002/zaac.19804710119.
- [102] G. Gattow, *Sulfur Reports* **1993**, 14, 1–136, DOI 10.1080/01961779308055016.
- [103] M. J. Earle, È. Boros, K. R. Seddon, M. A. Gilea, J. S. Vyle, *WO 2007020468* **2007**.
- [104] È. Boros, M. J. Earle, M. A. Gilea, A. Metlen, A. V. Mudring, F. Rieger, A. J. Robertson, K. R. Seddon, A. A. Tomaszowska, L. Trusov, J. S. Vyle, *Chemical Communications* **2010**, 46, 716–718, DOI 10.1039/b910469k.
- [105] T. Yu, T. Yamada, R. G. Weiss, *Chemistry of Materials* **2010**, 22, 5492–5499, DOI 10.1021/cm101316h.
- [106] G. Gattow, W. Eul, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1981**, 483, 103–113, DOI 10.1002/zaac.19814831213.
- [107] S. W. Haggata, M. A. Malik, M. Motevalli, P. O'Brien, J. C. Knowles, *Chemistry of Materials* **1995**, 7, 716–724, DOI 10.1021/cm00052a017.
- [108] M. Motevalli, P. O'Brien, J. R. Walsh, I. M. Watson, *Polyhedron* **1996**, 15, 2801–2808, DOI 10.1016/0277-5387(95)00559-5.
- [109] M. A. Malik, N. Revaprasadu, P. O'Brien, *Chemistry of Materials* **2001**, 13, 913–920, DOI 10.1021/cm0011662.
- [110] A. A. Memon, M. Afzaal, M. A. Malik, C. Q. Nguyen, P. O'Brien, J. Raftery, *Dalton Transactions* **2006**, 4499–4505, DOI 10.1039/B606661E.
- [111] A. Adeogun, M. Afzaal, P. O'Brien, *Chemical Vapor Deposition* **2006**, 12, 597–599, DOI 10.1002/cvde.200504203.
- [112] M. A. Bissett, S. J. Haigh, P. O'Brien, N. Savjani, E. A. Lewis, J. R. Brent, R. A. W. Dryfe, *Chemistry of Materials* **2015**, 28, 657–664, DOI 10.1021/acs.chemmater.5b04476.
- [113] P. O'Brien, J. Waters, *Chemical Vapor Deposition* **2006**, 12, 620–626, DOI 10.1002/cvde.200506387.
- [114] K. Ramasamy, V. L. Kuznetsov, K. Gopal, M. A. Malik, J. Raftery, P. P. Edwards, P. O'Brien, *Chemistry of Materials* **2013**, 25, 266–276, DOI 10.1021/cm301660n.
- [115] Y. Lin, F. Zhang, D. Pan, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, 22619–22623, DOI 10.1039/c2jm35166h.
- [116] W. Zhao, D. Pan, *CrystEngComm* **2016**, 18, 4744–4748, DOI 10.1039/c6ce00448b.
-

-
- [117] A. Roffey, N. Hollingsworth, H.-U. Islam, M. Mercy, G. Sankar, C. R. A. Catlow, G. Hogarth, N. H. de Leeuw, *Nanoscale* **2016**, 8, 11067–11075, DOI 10 . 1039/C6NR00053C.
- [118] R. Scarfiello, A. Cesari, D. Altamura, S. Masi, C. Nobile, F. Balzano, C. Giannini, V. Grillo, A. H. Tavabi, R. E. Dunin-Borkowski, G. Uccello-Barretta, P. D. Cozzoli, A. Rizzo, *Nanoscale Advances* **2019**, 1, 2772–2782, DOI 10 . 1039/c9na00279k.
- [119] N. Wiberg, E. Wiberg, A. F. Holleman, *Anorganische Chemie: Nebengruppenelemente, Lanthanoide, Actinoide, Transactinoide, Anhänge*, De Gruyter, **2016**, p. 1888.
- [120] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson, **2012**, p. 800.
- [121] V. R. Johnson, G. W. Vaughn, *Journal of Applied Physics* **1956**, 27, 1173–1179, DOI 10 . 1063/1 . 1722224.
- [122] C. Grossiord, K. Varlot, J.-M. Martin, T. Le Mogne, C. Esnouf, K. Inoue, *Tribology International* **1998**, 31, 737–743, DOI 10 . 1016/S0301-679X(98)00094-2.
- [123] N. M. Renevier, J. Hampshire, V. C. Fox, J. Witts, T. Allen, D. G. Teer, *Surface and Coatings Technology* **2001**, 142-144, 67–77, DOI 10 . 1016/S0257-8972(01)01108-2.
- [124] K.-A. N. Duerloo, Y. Li, E. J. Reed, *Nature Communications* **2014**, 5, 4214, DOI 10 . 1038/ncomms5214.
- [125] B. Schönfeld, J. J. Huang, S. C. Moss, *Acta Crystallographica Section B Structural Science* **1983**, 39, 404–407, DOI 10 . 1107/s0108768183002645.
- [126] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, F. Wang, *Nano Letters* **2010**, 10, 1271–1275, DOI 10 . 1021/nl903868w.
- [127] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis, *Nature Nanotechnology* **2011**, 6, 147–150, DOI 10 . 1038/nnano . 2010 . 279.
- [128] O. Yazyev, A. Kis, *Materials Today* **2015**, 18, 20–30, DOI 10 . 1016/j . mattod . 2014 . 07 . 005.
- [129] S. Presolski, M. Pumera, *Materials Today* **2016**, 19, 140–145, DOI 10 . 1016/j . mattod . 2015 . 08 . 019.
- [130] D. Krasnozhan, D. Lembke, C. Nyffeler, Y. Leblebici, A. Kis, *Nano Letters* **2014**, 14, 5905–5911, DOI 10 . 1021/nl5028638.
- [131] M.-W. Lin, I. I. Kravchenko, J. Fowlkes, X. Li, A. A. Purotzky, C. M. Rouleau, D. B. Geohegan, K. Xiao, *Nanotechnology* **2016**, 27, 165203, DOI 10 . 1088/0957-4484/27/16/165203.
- [132] Y. Yoon, K. Ganapathi, S. Salahuddin, *Nano Letters* **2011**, 11, 3768–3773, DOI 10 . 1021/nl2018178.
-

-
- [133] M. Xu, T. Liang, M. Shi, H. Chen, *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 3766–3798, DOI 10.1021/cr300263a.
- [134] Y. P. Venkata Subbaiah, K. J. Saji, A. Tiwari, *Advanced Functional Materials* **2016**, *26*, 2046–2069, DOI 10.1002/adfm.201504202.
- [135] G. Li, D. Zhang, Q. Qiao, Y. Yu, D. Peterson, A. Zafar, R. Kumar, S. Curtarolo, F. Hunte, S. Shannon, Y. Zhu, W. Yang, L. Cao, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 16632–16638, DOI 10.1021/jacs.6b05940.
- [136] S. Ding, J. S. Chen, X. W. Lou, *Chemistry - A European Journal* **2011**, *17*, 13142–13145, DOI 10.1002/chem.201102480.
- [137] K. Chang, W. Chen, *ACS Nano* **2011**, *5*, 4720–4728, DOI 10.1021/nn200659w.
- [138] X. Tong, E. Ashalley, F. Lin, H. Li, Z. M. Wang, *Nano-Micro Letters* **2015**, *7*, 203–218, DOI 10.1007/s40820-015-0034-8.
- [139] J. Cheng, T. Jiang, Q. Ji, Y. Zhang, Z. Li, Y. Shan, Y. Zhang, X. Gong, W. Liu, S. Wu, *Advanced Materials* **2015**, *27*, 4069–4074, DOI 10.1002/adma.201501354.
- [140] D. Wang, H. Yu, L. Tao, W. Xiao, P. Fan, T. Zhang, M. Liao, W. Guo, D. Shi, S. Du, G. Zhang, H. Gao, *Nano Research* **2018**, *11*, 6102–6109, DOI 10.1007/s12274-018-2128-3.
- [141] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, *PNAS* **2005**, *102*, 10451–10453, DOI 10.1073/pnas.0502848102.
- [142] X. Fan, P. Xu, D. Zhou, Y. Sun, Y. C. Li, M. A. T. Nguyen, M. Terrones, T. E. Mallouk, *Nano Letters* **2015**, *15*, 5956–5960, DOI 10.1021/acs.nanolett.5b02091.
- [143] G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. Chen, M. Chhowalla, *Nano Letters* **2011**, *11*, 5111–5116, DOI 10.1021/nl201874w.
- [144] G. Eda, T. Fujita, H. Yamaguchi, D. Voiry, M. Chen, M. Chhowalla, *ACS Nano* **2012**, *6*, 7311–7317, DOI 10.1021/nn302422x.
- [145] J. Zheng, H. Zhang, S. Dong, Y. Liu, C. Tai Nai, H. Suk Shin, H. Young Jeong, B. Liu, K. Ping Loh, *Nature Communications* **2014**, *5*, 1–7, DOI 10.1038/ncomms3995.
- [146] J. N. Coleman, M. Lotya, A. O. Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, I. V. Shvets, S. K. Arora, G. Stanton, H.-y. Kim, K. Lee, G. T. Kim, G. S. Duesberg, T. Hallam, J. J. Boland, J. J. Wang, J. F. Donegan, J. C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R. J. Nicholls, J. M. Perkins, E. M. Grieveson, K. Theuvsen, D. W. McComb, P. D. Nellist, V. Nicolosi, *Science* **2011**, *331*, 568–571, DOI 10.1126/science.1194975.
- [147] R. J. Smith, P. J. King, M. Lotya, C. Wirtz, U. Khan, S. De, A. O'Neill, G. S. Duesberg, J. C. Grunlan, G. Moriarty, J. Chen, J. Wang, A. I. Minett, V. Nicolosi, J. N. Coleman, *Advanced Materials* **2011**, *23*, 3944–3948, DOI 10.1002/adma.201102584.
-

-
- [148] M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt, P. Schmidt, *Chemische Transportreaktionen*, De Gruyter, **2011**.
- [149] D. Hu, G. Xu, L. Xing, X. Yan, J. Wang, J. Zheng, Z. Lu, P. Wang, X. Pan, L. Jiao, *Angewandte Chemie - International Edition* **2017**, *56*, 3611–3615, DOI 10 . 1002 / anie . 201700439.
- [150] Y. Zhan, Z. Liu, S. Najmaei, P. M. Ajayan, J. Lou, *Small* **2012**, *8*, 966–971, DOI 10 . 1002 / smll . 201102654.
- [151] Y. C. Lin, W. Zhang, J. K. Huang, K. K. Liu, Y. H. Lee, C. T. Liang, C. W. Chu, L. J. Li, *Nanoscale* **2012**, *4*, 6637–6641, DOI 10 . 1039 / c2nr31833d.
- [152] X. Wang, H. Feng, Y. Wu, L. Jiao, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 5304–5307, DOI 10 . 1021 / ja4013485.
- [153] S. Cadot, O. Renault, M. Frégnaux, D. Rouchon, E. Nolot, K. Szeto, C. Thieuleux, L. Veyre, H. Okuno, F. Martin, E. A. Quadrelli, *Nanoscale* **2017**, *9*, 538–546, DOI 10 . 1039 / C6NR06021H.
- [154] S. Cadot, F. Martin, A. Quadrelli, C. Thieuleux, *US2019177838* **2019**.
- [155] J. Yang, Y. Gu, E. Lee, H. Lee, S. H. Park, M.-h. Cho, Y. H. Kim, Y.-h. Kim, H. Kim, *Nanoscale* **2015**, 9311–9319, DOI 10 . 1039 / c5nr01486g.
- [156] K.-K. Liu, W. Zhang, Y.-H. Lee, Y.-C. Lin, M.-T. Chang, C.-Y. Su, C.-S. Chang, H. Li, Y. Shi, H. Zhang, C.-S. Lai, L.-J. Li, *Nano Letters* **2012**, *12*, 1538–1544, DOI 10 . 1021 / n12043612.
- [157] T. P. Prasad, E. Diemann, A. Müller, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1973**, *35*, 1895–1904, DOI 10 . 1016 / 0022 - 1902 (73) 80124 - 1.
- [158] A. M. Voutchkova, M. Feliz, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 12834–12846, DOI 10 . 1021 / ja0742885.
- [159] M. Selva, M. Fabris, V. Lucchini, A. Perosa, M. Noè, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2010**, *8*, 5187, DOI 10 . 1039 / c0ob00105h.
- [160] C. Maton, K. Van Hecke, C. V. Stevens, *New Journal of Chemistry* **2015**, *39*, 461–468, DOI 10 . 1039 / C4NJ01301H.
- [161] A. Satake, M. Fujita, Y. Kurimoto, Y. Kobuke, *Chemical Communications* **2009**, 1231–1233, DOI 10 . 1039 / b818727d.
- [162] E. R. Parnham, R. E. Morris, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 4882–4887, DOI 10 . 1021 / cm0615929.
- [163] L. H. Finger, B. Scheibe, J. Sundermeyer, *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 9568–9575, DOI 10 . 1021 / acs . inorgchem . 5b01665.
-

- [164] J. M. Pringle, J. Golding, C. M. Forsyth, G. B. Deacon, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *Journal of Materials Chemistry* **2002**, 12, 3475–3480, DOI 10.1039/B208372H.
- [165] M. Altaf, M. Monim-Ul-Mehboob, A. A. Isab, S. Altuwaijri, *US2017197997* **2017**.
- [166] H. Mansouri-Torshizi, M. I-Moghaddam, A. Divsalar, A.-A. Saboury, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2008**, 16, 9616–9625, DOI 10.1016/j.bmc.2008.08.021.
- [167] M. Sirajuddin, S. Ali, M. N. Tahir, *Inorganica Chimica Acta* **2016**, 439, 145–158, DOI 10.1016/j.ica.2015.10.017.
- [168] A. Filatre-Furcate, N. Bellec, O. Jeannin, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, J. Íñiguez, E. Canadell, B. Brière, V. Ta Phuoc, D. Lorcy, *Inorganic Chemistry* **2016**, 55, 6036–6046, DOI 10.1021/acs.inorgchem.6b00556.
- [169] C. L. Donnici, L. J. Nogueira, M. H. Araujo, S. R. Oliveira, T. F. Magalhães, M. T. Lopes, A. C. A. Silva, A. M. Da Costa Ferreira, C. V. Martins, M. A. De Resende Stoianoff, *Molecules* **2014**, 19, 5402–5420, DOI 10.3390/molecules19045402.
- [170] E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher, *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, **2010**, DOI 10.1007/978-3-540-76866-1.
- [171] H. Friebolin, *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*, Wiley, **2005**.
- [172] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, **1984**.
- [173] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, S. Bienz, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie: 114 Tabellen*, Thieme, **2012**.
- [174] J. B. Lambert, H. Marsmann, *Spektroskopie: Strukturaufklärung in der Organischen Chemie*, Pearson, Higher Education, **2012**.
- [175] H. L. M. Van Gaal, J. W. Diesveld, F. W. Pijpers, J. G. M. Van der Linden, *Inorganic Chemistry* **1979**, 18, 3251–3260, DOI 10.1021/ic50201a062.
- [176] D. T. Elmore, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1958**, 3489–3492, DOI 10.1039/JR9580003489.
- [177] D. Coucouvanis, *The Chemistry of the Dithioacid and 1,1-Dithiolate Complexes in Progress in Inorganic Chemistry*, (Ed.: S. J. Lippard), **1970**, pp. 233–371, DOI 10.1002/9780470166123.ch4.
- [178] C. N. R. Rao, R. Venkataraghavan, *Spectrochimica Acta* **1962**, 18, 541–547, DOI 10.1016/S0371-1951(62)80164-7.
- [179] C. Roth, S. Chatzipapadopoulos, D. Kerlé, F. Friedriszik, M. Lütgens, S. Lochbrunner, O. Kühn, R. Ludwig, *New Journal of Physics* **2012**, 14, 105026, DOI 10.1088/1367-2630/14/10/105026.

- [180] L. Clougherty, J. Sousa, G. Wyman, *The Journal of Organic Chemistry* **1957**, 22, 462, DOI 10.1021/jo01355a618.
- [181] M. Hatano, Y. Tabata, Y. Yoshida, K. Toh, K. Yamashita, Y. Ogura, K. Ishihara, *Green Chemistry* **2018**, 20, 1193–1198, DOI 10.1039/C7GC03858E.
- [182] C. Maton, N. De Vos, C. V. Stevens, *Chemical Society Reviews* **2013**, 42, 5963–5977, DOI 10.1039/C3CS60071H.
- [183] E. Maria Siedlecka, M. Czerwicka, S. Stolte, P. Stepnowski, *Current Organic Chemistry* **2012**, 15, 1974–1991, DOI 10.2174/138527211795703630.
- [184] N. Abd. Rahman, C. L. Fisher, M. C. Caserio, *Organic Mass Spectrometry* **1988**, 23, 517–520, DOI 10.1002/oms.1210230704.
- [185] L. A. B. Moraes, M. N. Eberlin, *Chemistry – A European Journal* **2000**, 6, 897–905, DOI 10.1002/(SICI)1521-3765(20000303)6:5<897::AID-CHEM897>3.0.CO;2-H.
- [186] A. Wahlberg, *Acta Crystallographica Section B* **1979**, 35, 485–487, DOI 10.1107/S0567740879003903.
- [187] F. H. Allen, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *Volume C: Mathematical physical and chemical tables*, Major Reference Works **2006**, 790–811, DOI 10.1107/97809553602060000621.
- [188] T. C. W. Mak, K. S. Jasim, C. Chieh, *Canadian Journal of Chemistry* **1984**, 62, 808–813, DOI 10.1139/v84-134.
- [189] V. Schramm, S. C. Kokkou, P. Karagiannidis, *Acta Crystallographica Section C* **1984**, 40, 149–151, DOI 10.1107/S0108270184003371.
- [190] S. C. Kokkou, C. J. Cheer, P. J. Rentzeperis, P. Karagiannidis, *Acta Crystallographica Section C* **1988**, 44, 1984–1987, DOI 10.1107/S0108270188007498.
- [191] G. A. Stergioudis, S. C. Kokkou, P. Karagiannidis, *Acta Crystallographica Section C* **1989**, 45, 140–142, DOI 10.1107/S0108270188010510.
- [192] G. Gattow, G. Kiel, W. Eul, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1983**, 497, 167–175, DOI 10.1002/zaac.19834970215.
- [193] W. Eul, G. Kiel, G. Gattow, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1987**, 544, 149–158, DOI 10.1002/zaac.19875440116.
- [194] B. M. Yamin, M. A. Kadir, M. Z. M. Zin, A. Usman, I. A. Razak, H.-K. Fun, *Acta Crystallographica Section E* **2002**, 58, o293–o295, DOI 10.1107/S1600536802000211.
- [195] L. N. Kuleshova, P. M. Zorkii, *Acta Crystallographica Section B* **1981**, 37, 1363–1366, DOI 10.1107/S0567740881005943.

-
- [196] R. Abu-El-Halawa, S. A. Zabin, *Journal of Taibah University for Science* **2017**, 11, 57–65, DOI 10.1016/j.jtusci.2015.07.002.
- [197] K. W. Bruland, R. P. Franks, G. A. Knauer, J. H. Martin, *Analytica Chimica Acta* **1979**, 105, 233–245, DOI 10.1016/S0003-2670(01)83754-5.
- [198] J. D. Kinrade, J. C. Van Loon, *Analytical Chemistry* **1974**, 46, 1894–1898, DOI 10.1021/ac60349a003.
- [199] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, 510, 485–496, DOI 10.1038/nature13384.
- [200] F. Nahra, A. Gómez-Herrera, C. S. Cazin, *Dalton Transactions* **2017**, 46, 628–631, DOI 10.1039/c6dt03687b.
- [201] S. P. Nolan, *Accounts of Chemical Research* **2011**, 44, 91–100, DOI 10.1021/ar1000764.
- [202] M. R. Furst, C. S. Cazin, *Chemical Communications* **2010**, 46, 6924–6925, DOI 10.1039/c0cc02308f.
- [203] H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, 17, 972–975, DOI 10.1021/om9709704.
- [204] A. M. Voutchkova, L. N. Appelhans, A. R. Chianese, R. H. Crabtree, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 17624–17625, DOI 10.1021/ja056625k.
- [205] N. F. Haley, M. W. Fichtner, *The Journal of Organic Chemistry* **1980**, 45, 175–177, DOI 10.1021/jo01289a041.
- [206] F. G. Bordwell, *Accounts of Chemical Research* **1988**, 21, 456–463, DOI 10.1021/ar00156a004.
- [207] F. G. Bordwell, D. L. Hughes, *The Journal of Organic Chemistry* **1982**, 47, 3224–3232, DOI 10.1021/jo00138a005.
- [208] K. Hayashi, Y. Sasaki, S. Inomata, T. Yanagidani, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1984**, 57, 3074–3076, DOI 10.1246/bcsj.57.3074.
- [209] A. Dibenedetto, M. Aresta, P. Giannoccaro, C. Pastore, I. Pápai, G. Schubert, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, 2006, 908–913, DOI 10.1002/ejic.200500622.
- [210] F. Carta, A. Akdemir, A. Scozzafava, E. Masini, C. T. Supuran, *Journal of Medicinal Chemistry* **2013**, 56, 4691–4700, DOI 10.1021/jm400414j.
- [211] J. Lemus, J. Palomar, M. A. Gilarranz, J. J. Rodriguez, *Adsorption* **2011**, 17, 561–571, DOI 10.1007/s10450-011-9327-5.
- [212] L. H. Finger, J. Guschlbauer, K. Harms, J. Sundermeyer, *Chemistry – A European Journal* **2016**, 22, 16292–16303, DOI 10.1002/chem.201602973.
- [213] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Grundlagen und Hauptgruppenelemente*, 103., De Gruyter, **2016**, 225ff.
-

- [214] O. Yagi, S. Shimizu, *Chemistry Letters* **1993**, 22, 2041–2044, DOI 10.1246/cl.1993.2041.
- [215] P. Wang, P. Wang, M. Bai, *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* **2017**, 232, 713–714, DOI 10.1515/ncrs-2016-0361.
- [216] H. Li, Y. Hou, Y. Yang, *Acta Crystallographica Section E* **2011**, 67, o1991, DOI 10.1107/S1600536811026080.
- [217] L. H. Finger, PhD thesis, Philipps-Universität Marburg, **2016**, DOI 10.17192/z2016.0097.
- [218] A. Elaiwi, P. B. Hitchcock, K. R. Seddon, N. Srinivasan, Y.-M. Tan, T. Welton, J. A. Zora, *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* **1995**, 3467–3472, DOI 10.1039/DT9950003467.
- [219] I.-C. Chen, Y. Wang, *Acta Crystallographica Section C* **1984**, 40, 1780–1781, DOI 10.1107/S0108270184009525.
- [220] K. L. Carter, T. A. Siddiquee, K. L. Murphy, D. W. Bennett, *Acta Crystallographica Section B* **2004**, 60, 155–162, DOI 10.1107/S0108768104003325.
- [221] S. Baggio, *Acta Cryst. B* **1971**, 27, 517–522, DOI 10.1107/S0567740871002486.
- [222] M. S. Reynolds, R. H. Holm, *Inorganica Chimica Acta* **1989**, 155, 113–123, DOI 10.1016/S0020-1693(00)89291-9.
- [223] M. Malanchuk, *Analytica Chimica Acta* **1971**, 56, 377–384, DOI 10.1016/S0003-2670(01)80926-0.
- [224] J. Clayden, *Organic Chemistry*, 1., Oxford University Press, **2001**, pp. 148–149.
- [225] B. Meyer, K. Hermanns, J. Reddoch, *Phosphorus and Sulfur and the Related Elements* **1985**, 22, 283–289, DOI 10.1080/03086648508073367.
- [226] N. Takahashi, H. Hata, K. Kuroda, *Chemistry of Materials* **2010**, 22, 3340–3348, DOI 10.1021/cm9037439.
- [227] K. Dymock, G. J. Palenik, J. Slezak, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 28–32, DOI 10.1039/DT9760000028.
- [228] E. M. Schierloh, S. M. Brothers, D. Choi, A. F. Hepp, M. J. Baird, M. D. Hoops, N. V. Duffy, *Journal of Undergraduate Chemical Research* **2011**, 10, 123–128.
- [229] S. M. Brothers, M. J. Baird, A. F. Hepp, N. V. Duffy, *Journal of Undergraduate Chemical Research* **2007**, 6, 35–39.
- [230] G. H. Singhal, R. I. Botto, L. D. Brown, K. S. Colle, *Journal of Solid State Chemistry* **1994**, 109, 166–171, DOI 10.1006/jssc.1994.1086.
-

-
- [231] C. Hadjikostas, G. Katsoulos, S. Shakhathreh, *Inorganica Chimica Acta* **1987**, *133*, 129–132, DOI 10.1016/S0020-1693(00)84383-2.
- [232] W. Zhao, Y. Cui, D. Pan, *Energy Technology* **2013**, *1*, 131–134, DOI 10.1002/ente.201200044.
- [233] L. Wang, X. Kang, L. Huang, D. Pan, *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 20763–20768, DOI 10.1039/C5DT03821A.
- [234] D. P. Dutta, V. K. Jain, A. Knoedler, W. Kaim, *Polyhedron* **2002**, *21*, 239–246, DOI 10.1016/S0277-5387(01)00990-1.
- [235] A. G. Souza, M. M. Oliveira, A. D. Gondim, P. O. Dunstan, D. M. d. A. Melo, *Thermochimica Acta* **2000**, *344*, 29–35, DOI 10.1016/S0040-6031(99)00322-6.
- [236] E. M. Nagy, S. Sitran, M. Montopoli, M. Favaro, L. Marchiò, L. Caparrotta, D. Fregona, *Journal of Inorganic Biochemistry* **2012**, *117*, 131–139, DOI 10.1016/j.jinorgbio.2012.09.004.
- [237] A. Constantino Fabretti, A. Giusti, C. Preti, G. Tosi, P. Zannini, *Polyhedron* **1986**, *5*, 871–875, DOI 10.1016/S0277-5387(00)84450-2.
- [238] G. S. D. King, *Acta Cryst.* **1962**, *15*, 512–512, DOI 10.1107/S0365110X62001280.
- [239] M. Marezio, *Acta Cryst.* **1966**, *20*, 723–728, DOI 10.1107/S0365110X66001749.
- [240] J. Goodyear, G. A. Steigmann, *Acta Crystallographica* **1963**, *16*, 946–949, DOI 10.1107/S0365110X63002565.
- [241] F. Liang, J. Tan, C. Piao, Q. Liu, *Synthesis* **2008**, 3579–3584, DOI 10.1055/s-0028-1083199.
- [242] S. Perveen, S. M. Abdul Hai, R. A. Khan, K. M. Khan, N. Afza, T. B. Sarfaraz, *Synthetic Communications* **2005**, *35*, 1663–1674, DOI 10.1081/SCC-200061656.
- [243] A. Dirksen, P. J. Nieuwenhuizen, M. Hoogenraad, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *79*, 1074–1083, DOI 10.1002/1097-4628(20010207)79:6<1074::AID-APP110>3.0.CO;2-L.
- [244] N. Hollingsworth, A. Roffey, H.-U. Islam, M. Mercy, A. Roldan, W. Bras, M. Wolthers, C. R. A. Catlow, G. Sankar, G. Hogarth, N. H. de Leeuw, *Chemistry of Materials* **2014**, *26*, 6281–6292, DOI 10.1021/cm503174z.
- [245] K. S. Siddiqi, S. A. A. Nami, Lutfullah, Y. Chebude, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2006**, *17*, 107–112.
- [246] S. Suh, D. M. Hoffman, *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 5823–5826, DOI 10.1021/ic980671m.
-

- [247] S. Otsuka, M. Kamata, K. Hirotsu, T. Higuchi, *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 3011–3014, DOI 10.1021/ja00401a017.
- [248] R. Jowitt, P. Mitchell, *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* **1968**, *4*, 39–42, DOI 10.1016/0020-1650(68)80172-2.
- [249] J. Raftery, M. Helliwell, M. A. Malik, P. O'Brien, A. Adeogun, *Journal of Coordination Chemistry* **2007**, *61*, 79–84, DOI 10.1080/00958970701733384.
- [250] R. G. Dickinson, L. Pauling, *Journal of the American Chemical Society* **1923**, DOI 10.1021/ja01659a020.
- [251] N. Pradhan, B. Katz, S. Efrima, *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 13843–13854, DOI 10.1021/jp0357951.
- [252] E. A. Lewis, P. D. McNaughter, Z. Yin, Y. Chen, J. R. Brent, S. A. Saah, J. Raftery, J. A. M. Awudza, M. A. Malik, P. O'Brien, S. J. Haigh, *Chemistry of Materials* **2015**, *27*, 2127–2136, DOI 10.1021/cm504765z.
- [253] M. Al-Shakban, P. D. Matthews, X. L. Zhong, I. Vitorica-Yrezabal, J. Raftery, D. J. Lewis, P. O'Brien, *Dalton Transactions* **2018**, *47*, 5304–5309, DOI 10.1039/c8dt00653a.
- [254] G. L. O'Connor, H. R. Nace, *Journal of the American Chemical Society* **1952**, *74*, 5454–5459, DOI 10.1021/ja01141a069.
- [255] A. K. Sharma, *Thermochimica Acta* **1986**, *104*, 339–372, DOI 10.1016/0040-6031(86)85208-X.
- [256] M. T. Lavik, T. M. Medved, G. D. Moore, *A S L E Transactions* **1968**, *11*, 44–55, DOI 10.1080/05698196808972207.
- [257] W. L. Spychalski, M. Pisarek, R. Szoszkiewicz, *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 26027–26033, DOI 10.1021/acs.jpcc.7b05405.
- [258] N. Wooster, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **1931**, *80*, 504–512, DOI 10.1524/zkri.1931.80.1.504.
- [259] T. Sakurai, H. Okabe, H. Isoyama, *Bulletin of The Japan Petroleum Institute* **1971**, *13*, 243–249, DOI 10.1627/jpi1959.13.243.
- [260] K. S. Nagaraja, M. R. Udupa, *Polyhedron* **1985**, *4*, 649–651, DOI 10.1016/S0277-5387(00)86677-2.
- [261] D. C. Bravard, J. L. Corbin, J. W. McDonald, W. E. Newton, J. E. Searles, *Inorganic Chemistry* **1974**, *13*, 1100–1104, DOI 10.1021/ic50135a018.
- [262] C. Coyle Lee, T. R. Halbert, W.-H. Pan, M. A. Harmer, L. Wei, M. E. Leonowicz, C. O. B. Dim, K. F. Miller, A. E. Bruce, S. McKenna, J. L. Corbin, S. Wherland, E. I. Stiefel, *Inorganica Chimica Acta* **1996**, *243*, 147–160, DOI 10.1016/0020-1693(95)04902-9.

- [263] B. Spivack, Z. Dori, E. I. Steifel, *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* **1975**, *11*, 501–503, DOI 10.1016/0020-1650(75)80024-9.
- [264] A. Müller, R. G. Bhattacharyya, N. Mohan, B. Pfefferkorn, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1979**, *454*, 118–124, DOI 10.1002/zaac.19794540118.
- [265] L. Ricard, C. Martin, R. Wiest, R. Weiss, *Inorganic Chemistry* **1975**, *14*, 2300–2301, DOI 10.1021/ic50151a067.
- [266] G. Bunzey, J. H. Enemark, *Inorganic Chemistry* **1978**, *17*, 682–688, DOI 10.1021/ic50181a035.
- [267] D. Li, Y. Shu, P. Li, W. Zhang, H. Ni, Y. Cao, *Medicinal Chemistry Research* **2013**, *22*, 3119–3125, DOI 10.1007/s00044-012-0323-4.
- [268] T. Steiner, *Acta Cryst. B* **1998**, *54*, 456–463, DOI 10.1107/S0108768197014821.
- [269] A. Han, I. I. Ozturk, C. N. Banti, N. Kourkouvelis, M. Manoli, A. J. Tasiopoulos, A. M. Owczarzak, M. Kubicki, S. K. Hadjikakou, *Polyhedron* **2014**, *79*, 151–160, DOI 10.1016/j.poly.2014.05.014.
- [270] N. C. Howlader, G. P. Haight, T. W. Hambley, M. R. Snow, G. A. Lawrence, *Inorganic Chemistry* **1984**, *23*, 1811–1815, DOI 10.1021/ic00181a007.
- [271] W. Fuller, *The Journal of Physical Chemistry* **1959**, *63*, 1705–1717, DOI 10.1021/j150580a035.
- [272] J. J. Berzelius, *Ann. Phys.* **1826**, *83*, 261–288, DOI 10.1002/andp.18260830702.
- [273] G. Krüss, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1884**, *225*, 1–57, DOI 10.1002/jlac.18842250102.
- [274] J. L. Brito, M. Ilija, P. Hernández, *Thermochimica Acta* **1995**, *256*, 325–338, DOI 10.1016/0040-6031(94)02178-Q.
- [275] M. Poisot, W. Bensch, S. Fuentes, G. Alonso, *Thermochimica Acta* **2006**, *444*, 35–45, DOI 10.1016/j.tca.2006.02.025.
- [276] B. R. Srinivasan, S. N. Dhuri, A. R. Naik, C. Näther, W. Bensch, *Polyhedron* **2008**, *27*, 25–34, DOI 10.1016/j.poly.2007.08.023.
- [277] D. V. Terekhin, K. Y. Basharina, E. G. Bordubanova, V. L. Khodzhaeva, G. N. Kuzmina, O. P. Parenago, *Pet. Chem.* **2009**, *49*, 158–161, DOI 10.1134/S0965544109020108.
- [278] L. H. Finger, Synthese von Tetrathiomolybdsalzen mit organischem Kation, interner Bericht, Philipps-Universität Marburg/AK Sundermeyer, **2015**.
- [279] E. D. Simhon, N. C. Baenziger, M. Kanatzidis, M. Draganjac, D. Coucouvanis, *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 1218–1219, DOI 10.1021/ja00395a040.

- [280] M. Draganjac, E. Simhon, L. T. Chan, M. Kanatzidis, N. C. Baenziger, D. Coucouvanis, *Inorganic Chemistry* **1982**, 21, 3321–3332, DOI 10.1021/ic00139a014.
- [281] M. Schmidt, G. Talsky, *Chemische Berichte* **1957**, 90, 1673–1683, DOI 10.1002/cber.19570900845.
- [282] M. Schmidt, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 394–398, DOI 10.1002/ange.19610731109.
- [283] A. Müller, B. Krebs, E. Diemann, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1967**, 6, 257–258, DOI 10.1002/anie.196702571.
- [284] S. O’Neal, J. W. Kolis, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, 110, 1971–1973, DOI 10.1021/ja00214a055.
- [285] R. W. M. Wardle, C. H. Mahler, C. N. Chau, J. A. Ibers, *Inorganic Chemistry* **1988**, 27, 2790–2795, DOI 10.1021/ic00289a010.
- [286] D. E. Sands, A. Zalkin, *Acta Crystallographica* **1959**, 12, 723–726, DOI 10.1107/S0365110X59002146.
- [287] B. J. Brisdon, R. A. Walton, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1965**, 27, 1101–1103, DOI 10.1016/0022-1902(65)80422-5.
- [288] R. J. Irving, M. C. Steele, *Australian Journal of Chemistry* **1957**, 10, 490–493.
- [289] U. Müller, E. Conradi, U. Patt-Siebel, M. Kersting, I. Schmidt, A. Khabou, K. Dehnicke, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1988**, 560, 93–104, DOI 10.1002/zaac.19885600111.
- [290] D. Adams, H. Gebbie, R. Peacock, *Nature* **1963**, 199, 278, DOI 10.1038/199278a0.
- [291] R. Lungwitz, S. Spange, *ChemPhysChem* **2012**, 13, 1910–1916, DOI 10.1002/cphc.201100832.
- [292] P. Klinzing, A. El-Kholi, U. Müller, K. Dehnicke, K. Findeisen, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1989**, 569, 83–90, DOI 10.1002/zaac.19895690107.
- [293] J. Beck, M. Hengstmann, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1998**, 624, 1943–1950, DOI 10.1002/(SICI)1521-3749(1998120)624:12<1943::AID-ZAAC1943>3.0.CO;2-6.
- [294] A. Herbowski, T. Lis, *Polyhedron* **1985**, 4, 127–131, DOI 10.1016/S0277-5387(00)84232-1.
- [295] E. Maria Siedlecka, M. Czerwicka, S. Stolte, P. Stepnowski, *Current Organic Chemistry* **2011**, 15, 1974–1991, DOI 10.2174/138527211795703630.
- [296] J. A. Champion, *British Journal of Applied Physics* **1965**, DOI 10.1088/0508-3443/16/7/418.

- [297] P. Berger, N. B. Adelman, K. J. Beckman, D. J. Campbell, A. B. Ellis, G. C. Lisensky, *Journal of Chemical Education* **1999**, 76, 943, DOI 10.1021/ed076p943.
- [298] R. Zagler, B. Eisenmann, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1991**, 46, 593–601, DOI 10.1515/znb-1991-0506.
- [299] S.-P. Huang, S. Dhingra, M. G. Kanatzidis, *Polyhedron* **1992**, 11, 1869–1875, DOI 10.1016/S0277-5387(00)83734-1.
- [300] H. Li, Q. Zhang, C. C. R. Yap, B. K. Tay, T. H. T. Edwin, A. Olivier, D. Baillargeat, *Advanced Functional Materials* **2012**, 22, 1385–1390, DOI 10.1002/adfm.201102111.
- [301] B. S. Yilbas, A. Al-Sharafi, H. Ali, *Chapter 3 - Surfaces for Self-Cleaning*, Elsevier, **2019**, pp. 45–98, DOI 10.1016/B978-0-12-814776-4.00003-3.
- [302] A. F. Holleman, N. Wiberg, M. Krieger-Hauwede, J.-H. Chang, *Grundlagen und Hauptgruppenelemente*, De Gruyter, Berlin, Boston, **2017**, p. 1104, DOI 10.1515/9783110495850.
- [303] P. Borowicz, M. Latek, W. Rzodkiewicz, A. Łaszcz, A. Czerwinski, J. Ratajczak, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* **2012**, 3, DOI 10.1088/2043-6262/3/4/045003.
- [304] J. Yu, J. Gao, F. Xue, X. Yu, H. Yu, X. Dong, H. Huang, A. Ding, X. Quan, G. Cao, *RSC Advances* **2015**, 5, 68714–68721, DOI 10.1039/c5ra11738k.
- [305] S. Jiménez Sandoval, D. Yang, R. F. Frindt, J. C. Irwin, *Physical Review B* **1991**, 44, 3955–3962, DOI 10.1103/PhysRevB.44.3955.
- [306] M. Birnbaum, *Journal of Applied Physics* **1965**, 36, 3688–3689, DOI 10.1063/1.1703071.
- [307] F. A. Müller, C. Kunz, S. Gräf, *Materials* **2016**, 9, DOI 10.3390/ma9060476.
- [308] J. Bonse, S. Höhm, S. V. Kirner, A. Rosenfeld, J. Krüger, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **2017**, 23, 1, DOI 10.1109/JSTQE.2016.2614183.
- [309] P. Nürnberger, H. M. Reinhardt, H.-C. Kim, E. Pfeifer, M. Kroll, S. Müller, F. Yang, N. A. Hampp, *Applied Surface Science* **2017**, 425, 682–688, DOI 10.1016/j.apsusc.2017.06.316.
- [310] A. Jagminas, G. Niaura, R. Žalneravičius, R. Trusovas, G. Račiukaitis, V. Jasulaitiene, *Scientific Reports* **2016**, 6, 2–10, DOI 10.1038/srep37514.
- [311] W. L. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Organic Chemicals*, Elsevier, **2009**, pp. 88–444, DOI 10.1016/B978-1-85617-567-8.50012-3.
- [312] J. D. Warkentin, K. Rasheed, *Journal of Organic Chemistry* **1980**, 45, 4041–4044, DOI 10.1021/jo01308a020.
- [313] M. Kulka, *Canadian Journal of Chemistry* **1956**, 34, 1093–1100.

- [314] J. H. E. Bailey, J. E. Drake, M. L. Y. Wong, *Canadian Journal of Chemistry* **1991**, 69, 1948–1956, DOI 10.1139/v91-280.
- [315] F. König, *CA674902* **1963**.
- [316] R. Pasqualini, A. Duatti, E. Bellande, V. Comazzi, V. Brucato, D. Hoffschir, D. Fagret, M. Comet, *Journal of nuclear medicine* **1994**, 35, 334–341.
- [317] G. Li, H. Tajima, T. Ohtani, *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, 62, 4539–4540, DOI 10.1021/jo970100w.
- [318] R. G. Lopez, C. Boisson, F. D’Agosto, R. Spitz, F. Boisson, D. Gimes, D. Bertin, *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, 27, 173–181, DOI 10.1002/marc.200500670.
- [319] D. P. Tate, J. M. Augl, A. Buss, *Inorganic Chemistry* **1963**, 2, 427–428, DOI 10.1021/ic50006a056.
- [320] E. A. Allen, B. J. Bridson, G. W. A. Fowles, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1964**, 4531–4534, DOI 10.1039/jr9640004531.
- [321] F. Stoffelbach, D. Saurens, R. Poli, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, 2001, 2699–2703, DOI 10.1002/1099-0682(200109)2001:10<2699::AID-EJIC2699>3.0.CO;2-S.
- [322] P. A. Abramov, M. N. Sokolov, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, V. P. Fedin, *Journal of Cluster Science* **2007**, 18, 597–605, DOI 10.1007/s10876-007-0120-2.
- [323] C. Chiappe, A. Sanzone, P. J. Dyson, *Green Chemistry* **2011**, 13, 1437–1441, DOI 10.1039/c0gc00945h.
- [324] J.-H. So, P. Boudjouk, *Synthesis* **1989**, 1989, 306–307, DOI 10.1055/s-1989-27235.
- [325] M. W. DeGroot, N. J. Taylor, J. F. Corrigan, *Journal of Materials Chemistry* **2004**, 14, 654–660, DOI 10.1039/b312297b.
- [326] J. W. McDonald, G. Friesen, L. D. Rosenhein, W. E. Newton, *Inorganica Chimica Acta* **1983**, 72, 205–210, DOI 10.1016/S0020-1693(00)81720-X.
- [327] J. Pütz, PhD thesis, Universität des Saarlandes, **2000**, DOI 10.22028/D291-23742.
- [328] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176–2179, DOI 10.1021/om100106e.
- [329] E. Schweda, G. Jander, E. Blasius, *Jander/Blasius anorganische Chemie. 1, Theoretische Grundlagen und Qualitative Analyse*, 18., völlig neu bearbeitete Auflage, **2016**.

Danksagung

Zu guter Letzt möchte ich den Personen danken, ohne die es mir nicht möglich gewesen wäre, die vorliegende Arbeit zu erstellen:

Bei Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer danke ich für die Möglichkeit der Anfertigung dieser Promotion in seinem Arbeitskreis, der interessanten Fragestellungen, die mir stets wissenschaftlichen Freiraum gewährten.

Frau Prof. Dr. Stefanie Dehnen möchte ich für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens und den Professoren Dr. Norbert Hampp sowie Dr. Eric Meggers für die Teilnahme an der Prüfungskommission danken.

Ebenfalls bedanke ich mich bei Evonik Industries für die Kooperation im Bereich der Beschichtungen. Dies war eine sehr interessante Erfahrung und ein schöner Einblick in die Arbeit der chemischen Industrie.

Ein großer Dank geht an die Servicabteilungen des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg, ohne deren Arbeit wohl keine Forschungsarbeiten in diesem Rahmen möglich wären. Der Kristallstrukturabteilung, M. Marsch und Herrn R. Riedel und Dr. K. Harms, danke ich für alle Bemühungen auch nicht "perfekt" gewachsene Kristalle zu vermessen und stets für Rückfragen offen zu sein.

Lisa Hamel, Dr. Susanne Herritsch und Jannick Guschlbauer danke ich für die vielen thermogravimetrischen Messungen. Uwe Justus aus dem Arbeitskreis von Frau Dehnen danke ich für die Messungen der massengekoppelten thermogravimetrischen Messungen.

Dr. Hendrick Reinhardt möchte ich für die gemeinsamen verrückten Ideen danken, die wir uns vorm Haus überlegt haben und später auch durchgeführt haben. Sebastien Durbach möchte ich für die Weiterführung dieser Ideen danken.

Friedrich Bönisch möchte ich für die ICP-MS Messungen danken.

Dr. Susanne Herritsch, eine der wenigen Personen die diese Arbeit vollständig gelesen haben, möchte ich für die sorgfältige Korrektur danken, bei der wahrscheinlich kaum ein Satz von Verbesserungsvorschlägen verschont blieb. Auch den weiteren Korrekturlesern Dr. Anneli Hein und Dr. Lisa Vondung möchte ich für ihren Beitrag zu dieser Arbeit danken. Weiterhin danke ich Henrik Schumann für die schöne, gemeinsame Arbeitszeit in einer Box, in der immer Zeit für ein wenig Spaß war. Letztlich sei auch dem kompletten Arbeitskreis gedankt, in dem immer über offene Fragen bei einem Kaffee oder Bier geredet werden konnte und stets eine angenehme Arbeitsatmosphäre herrschte. Dazu seien Eduard Baal, Malcolm Bartlett, Jannick Guschlbauer, Marius Klein, Marius Hoffmann, Susanne Herritsch, Jasmin Quentin, Henrik Schumann, Sebastian Ullrich, Simon Werner, Tobias Vollgraff, Adrian Bernhardt, Eugen Sharikow, Patrick Swolana, Igor Müller, Bernhard Leube, Nicholas Rau, Christina Popel, David Grosse-Hagenbrock, Martin Liebold, Lars Finger, Christian Prinzisky, Timo Gneuß, Silas Böttger, Axel Braam, Ahmed Ibrahim, Julius Kögel, Fabian Schröder, Alex Venker, Sebastian Wagner, Igor Martin, Morten Dittmar, Alex Lange, Ahmed Fetoh und Marwa Bouri erwähnt. Besonderer Dank geht zusätzlich an Lisa Hamel, die für den reibungslosen Laborbetrieb im Arbeitskreis sorgte.

Den Vertiefungsstudenten Igor Müller, Alexander Lange, Yiyi Xu und Falk Kraus danke ich für die Beiträge zu dieser Dissertation.

Meinen Freunden Robert, Friedrich, Lisa und Steffen sei gedankt für die spaßige Zeit innerhalb und außerhalb der Uni.

Weiterhin möchte ich meiner Budo-Familie unter Leitung von meinem "Vater" Oli Merten bedanken, wo ich stets etwas Prügel an meine "Brüder" und "Schwestern" verteilen und wahrscheinlich noch mehr einstecken durfte. Aber wie ein weiser Mann mal sagte: "Schmerz ist Schwäche, die den Körper verlässt!" Metheus möchte ich danken, weil er ein sehr, sehr geiler Typ ist! :D

Meiner Familie möchte ich danken, dass sie mich stets unterstützt haben und sie, obwohl ich mich vielleicht manchmal etwas rar mache, immer für mich da sind.

Last but not Least sei meiner Freundin Anneli Hein gedankt. Dass ich dich kennenlernen durfte, ist mein persönliches Highlight während meiner Zeit am Fachbereich. Du hast dich zum wichtigsten Menschen in meinem Leben entwickelt. Danke für alles, was du für uns getan hast und weiterhin tust!
